

# Mestrado Integrado em Engenharia Química

## *Projeto e construção de uma unidade de reação catalítica para produção industrial de azoto ultrapuro*

### Tese de Mestrado

de

Nuno Nóbrega Cortes Delduque

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado na



Orientador na FEUP: Professor Doutor Adélio Miguel Magalhães Mendes

Orientador na Sysadvance : Doutor Patrick da Silva Bárcia



Universidade do Porto  
Faculdade de Engenharia  
**FEUP**

*Departamento de Engenharia Química*

março de 2016



## Agradecimentos

Ao meu orientador académico, o Professor Doutor Adélio Mendes, um muito obrigado por estar sempre disponível para transmitir o saber da experiência, por me abrir novas portas e motivar-me com o discurso de conquista. Não esqueço a confiança que depositou em mim.

Gostaria de agradecer ao meu orientador na Sysadvance, o Doutor Patrick Bárcia, por se encontrar sempre disposto a ajudar-me, por me fazer crescer como engenheiro e incutir espírito crítico, permitindo-me levar para novos horizontes uma bagagem de conhecimento adquirido tão grande.

A toda a equipa da Sysadvance, por me proporcionar um local de trabalho onde imperam a simpatia e honestidade. Na equipa de produção um especial obrigado ao Jonas Sanguedo e Pedro Rodrigues, pela instrução dada ao longo de todo o processo de montagem e paciência em aturar o "estagiário". Ao Hélder Claro, Manuel Ribeiro, Rui Moreira e ao José Claro por serem uns "porreiros" dia sim, dia sim. Ao Davide Miranda pelos conselhos transmitidos. Na secção comercial um obrigado ao Carlos Gonçalves, ao Filipe Barbeiro e ao José Rodrigues pelos conselhos e bons momentos proporcionados. Um muito obrigado à La Salette Carvalho, ao João Figueiredo e ao Miguel Telo pela receção nos seus espaços durante a época de refugiados das obras e pela constante boa companhia diária. Por fim à grande equipa do I&D um obrigadíssimo por uma receção fantástica e um período tão bem passado (passou a voar), vou sentir falta destes dias. Vou ter saudades das histórias da Margarida, das conversas alucinantes do Sílvio e da exultação de puro benfiquismo com o Daniel. Não esquecendo os *friday lunch* tão bem passados. Particularmente um especial obrigado ao Danielson que, apesar de já nos conhecermos, este tempo serviu para consolidar amizade e ajudou-me para a boa integração que tive na Sysadvance. Um grande obrigado por todo o apoio e companhia que me deste nestes 6 meses de estágio.

Para a minha família um obrigado cheio de carinho e amor. Em especial aos meus avós, por todos os valores que me deram, ensinamentos e boas memórias. Sempre comigo. Aos meus irmãos, por manterem um ambiente saudável lá em casa e não me tirar, por completo, a sanidade mental. Aos meus pais, que me deram uma educação fantástica, uma infância cheia de recordações memoráveis e me possibilitaram formar como pessoa e como engenheiro nas melhores condições que se pode pedir. Um exemplo de como ser pai e mãe. Obrigado.

Quero agradecer à Joana, por estes 10 anos maravilhosos, sem dúvida a mulher que quero ao meu lado para a vida. Amor, carinho, apoio e compreensão és o melhor que me aconteceu. Nunca deixes de ser assim. Amo-te.



## Resumo

Existem atualmente no mercado vários processos de produção de azoto a partir do ar: adsorção com modulação da pressão (PSA), separação por membranas e destilação criogénica. Para produção de azoto de pureza elevada (>99,999%) e caudais elevados o processo de separação por destilação criogénica do ar liquefeito é o mais económico. A tecnologia PSA permite a produção económica de azoto de elevada pureza desde caudais muito baixos,  $60 \text{ L}_\text{N} \cdot \text{h}^{-1}$ , até  $1000 \text{ m}_\text{N}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . No entanto, se a presença de uma quantidade de hidrogénio residual for tolerada (<1000 ppm), então a adição de uma unidade *DeOxo* a jusante de um sistema PSA torna esta tecnologia mais rentável para caudais elevados. Uma unidade *DeOxo* queima cataliticamente hidrogénio para remover o oxigénio residual presente na corrente de azoto purificado proveniente da unidade de PSA.

Com base no conhecimento adquirido pela empresa foi projetada uma unidade industrial *DeOxo* de forma a purificar uma corrente de  $\text{N}_2$  @ 99,5 % até 99,999 % removendo o  $\text{O}_2$  por reação com  $\text{H}_2$  num reator empacotado com um catalisador de paládio suportado em  $\gamma$ -alumina.

A seleção do catalisador e o dimensionamento do reator foi feito com base em resultados experimentais, suportados posteriormente por simulações (*Aspen Plus*). Os restantes órgãos que constituem o *DeOxo* foram também dimensionados com base em simulações (*Aspen Exchanger Desig and Rating*) e de acordo com a oferta dos fornecedores. Uma vez selecionados todos os equipamentos que constituem o *DeOxo*, procedeu-se ao projeto 3D do suporte do *DeOxo* (skid). Foi igualmente desenvolvido o sistema de análise e controlo do processo. Depois da montagem da unidade *DeOxo* realizaram-se testes de comportamento dinâmico e corrigiram-se todas as falhas identificadas.

Uma vez entregue ao cliente, procedeu-se à calibração da unidade *DeOxo* para funcionar de acordo com as condições de operação reais. A unidade *DeOxo* foi testada de novo tendo-se verificado que para o caudal de alimentação nominal de  $85 \text{ m}_\text{N}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  de  $\text{N}_2$  @ 99,5 %, produzia uma corrente de  $\text{N}_2$  @ 99,999 %, com teor residual <1000 ppm de  $\text{H}_2$ .

**Palavras-chave:** *DeOxo*, PSA, oxigénio, hidrogénio.

## Abstract

Currently there are various processes to produce nitrogen from the air, in particular, PSA technology, separation through membranes, or cryogenic distillation. To the production of high purity nitrogen (>99,999+%) and high streams the process of cryogenic distillation is the most economic. The PSA system can produce economically high purity nitrogen from low flows  $60 \text{ L}_\text{N} \cdot \text{h}^{-1}$ , to  $1000 \text{ m}_\text{N}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . However, if the presence of a residual quantity of hydrogen is tolerated (<1000 ppm), then the addition of a *DeOxo* unit downstream of a PSA system makes this technology more profitable to high flows. A *DeOxo* unit consists in the catalytic combustion of the hydrogen to remove the residual oxygen present in the purified stream of nitrogen that comes from the PSA system.

With the previously acquired know-how from the company, it has been designed an industrial *DeOxo* unit to purify a stream of  $\text{N}_2$  @ 99,5 % to 99,999 %, by removing  $\text{O}_2$ , that catalytically reacts with  $\text{H}_2$ , in a packed reactor with palladium catalyzer supported in  $\gamma$ -alumina.

The catalyzer selection and the sizing of the reactor were made based on laboratory experiments, and then supported by software simulations (*Aspen Plus*). The remaining components of the *DeOxo* were also designed based on simulations (*Aspen Exchanger Design and Rating*) and according with the availability of the providers. Once selected all the equipments of the *DeOxo*, it was produced the 3D draw of the support of the *DeOxo* (skid). It was also developed the system for analysis and control of the process. After the assembling of the *DeOxo* unit there were performed stress tests and corrected all the identified failures.

Once delivered to the customer, the *DeOxo* unit was tuned according to the operating conditions found at the site. The *DeOxo* unit was again tested, while verifying that for a nominal feed stream of  $85 \text{ m}_\text{N}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  stream of  $\text{N}_2$  @ 99,5 %, it delivered a product of purified  $\text{N}_2$  @ 99,999 % with a residual content of less than 1000 ppm of  $\text{H}_2$ .

**Key words:** *DeOxo*, PSA, oxygen, hydrogen.

## Declaração

Nuno Nóbrega Cortes Delduque declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

---

(Nuno Delduque)





# Índice Geral

Resumo.....	i
Abstract .....	ii
Declaração.....	iii
Índice Geral .....	v
Índice de Gráficos .....	vii
Índice de tabelas.....	ix
Índice de Figuras.....	vii
Notação e Glossário .....	x
<b>1 Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1 Nota: História e características físico-químicas do azoto .....	1
1.2 Aplicações industriais .....	2
1.2.1 Na Indústria Química .....	2
1.2.2 Aplicações do azoto na indústria não química .....	2
1.3 Enquadramento do trabalho .....	3
1.3.1 Produção comercial de azoto .....	3
1.3.2 Adsorção com modulação de pressão.....	3
1.3.3 Sistemas de purificação de azoto .....	4
1.4 <i>Sysadvance</i> .....	5
<b>2 Estado da Arte .....</b>	<b>7</b>
2.1 <i>DeOxo</i> .....	7
2.1.1 Sistemas de oxidação de hidrogénio .....	7
2.1.2 Catalisador de paládio suportado em alumina (Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	9
2.2 Hidrogénio .....	9
2.2.1 Métodos de produção.....	9
2.2.2 Manuseamento e cuidados.....	11
2.3 Reação de oxidação de hidrogénio com oxigénio .....	13
2.3.1 Caminho reacional da formação de água .....	13
2.3.2 Influencia da temperatura, pressão e composição.....	15
<b>3 Descrição Técnica.....</b>	<b>17</b>
3.1 Seleção do catalisador, câmara de mistura e operação do reator .....	19
3.1.1 Seleção do catalisador .....	21
3.1.2 Seleção do modo de mistura dos gases.....	23
3.1.3 Seleção do modo de operação do reator .....	24
3.2 Simulação do sistema reacional .....	25
3.3 Simulação do sistema de permuta de calor.....	33
3.4 Dimensionamento do equipamento de secagem .....	36

3.5	Seleção do gerador de $H_2$ .....	37
3.6	Modelação do suporte das peças de equipamento ( <i>skid</i> ).....	38
3.7	Definição do sistema de análise e de controlo.....	39
3.8	Breve estudo económico PSA/ <i>DeOxo</i> .....	41
4	Resultados da operação do <i>DeOxo</i> e discussão .....	42
5	Conclusões .....	47
5.1	Objetivos Realizados.....	47
5.2	Limitações e Trabalho Futuro .....	48
5.3	Apreciação final .....	48
	Referências.....	49
	ANEXOS.....	51
Anexo 1	Estimativa da perda de carga na tubagem.....	52
Anexo 2	Cálculos para abertura da válvula de $N_2$ e $H_2$ .....	53
Anexo 3	Estudo da Oxidação de $H_2$ sobre Catalisador de Paládio suportado em Alumina, de G. Neto (março de 1991) .....	54
Anexo 4	Perfis de simulação no <i>Aspen Plus</i> para o caso do reator <i>DeOxo</i> isolado termicamente 58	
Anexo 5	Resultados obtidos no <i>Aspen Exchanger Design and Rating</i> para o desenho de um permutador de placas.....	59
Anexo 6	Estudo da variação de ppm de $H_2$ introduzidos no sistema.....	61

# Índice de Figuras

Figura 1: O ciclo do azoto na biosfera.....	1
Figura 2: Ciclo de um PSA e concentração na respetiva coluna .....	4
Figura 3: Operação cíclica de colunas e válvulas na tecnologia PSA, durante um ciclo de <i>Skarstrom</i> ....	4
Figura 4: Comparação entre diferentes métodos de purificação de $N_2$ : destilação criogénica, PSA e permeação em membranas, consoante o caudal e a pureza necessários.....	5
Figura 5: Exemplo da linha de produção de geradores de $N_2$ e $O_2$ da <i>Sysadvance</i> .....	6
Figura 6: Esquema de uma célula de eletrólise por membrana de polímero eletrólito (PEM) .....	10
Figura 7: Caminho reacional para a formação de água em paládio policristalino pela oxidação de $H_2$ .	13
Figura 8: Comparação da evolução da cobertura de $OH^*$ na superfície de paládio assumindo as reações das equações (2.8) e (2.9) como limitantes no mecanismo reacional e a diferentes temperaturas.....	14
Figura 9: Estudo da reação $H_2/O_2$ , à pressão atmosférica, em membranas de paládio .....	16
Figura 10: Diagrama de blocos referente à unidade <i>DeOxo</i> projetada pela <i>Sysadvance</i> .....	17
Figura 11: PSA N50, fonte de $N_2$ @ 99,5%.....	19
Figura 12: Diagrama de blocos da unidade laboratorial <i>DeOxo</i> .....	19
Figura 13: Unidade laboratorial utilizada para simular o processo <i>DeOxo</i> .....	20
Figura 14: Dados referentes à modelação da reação <i>DeOxo</i> introduzidos no <i>software Aspen Plus</i> .....	28
Figura 15: Esquema de resistências à transferência de calor na parede de um permutador genérico e de passagem em contracorrente num permutador de placas com alhetas.....	35
Figura 16: Permutador de placas da unidade <i>DeOxo</i> .....	36
Figura 17: Vista frontal do <i>skid</i> .....	38
Figura 18: Vista traseira do <i>skid</i> .....	38
Figura 19: Pormenor da entrada dos garfos do empilhador nas vigas do suporte .....	38
Figura 20: À direita o armário para <i>rack</i> , com elementos de análise e controlo na parte superior, e gerador de $H_2$ na parte inferior .....	39
Figura 21: Compensação multiplicativa do TCD .....	39
Figura 22: Compensação aditiva na leitura do TCD. ....	39
Figura 23: Porta de <i>inox</i> com comandos, <i>display</i> e manípulos do sistema controlo e amostragem.....	40
Figura 24: Unidade industrial <i>DeOxo</i> pronta para a entrega ao cliente.....	42
Figura 25: Análise da perda de carga na tubagem da unidade industrial <i>DeOxo</i> .....	52
Figura 26: Tabela do desempenho mecânico e hidráulico do permutador desenhado pelo simulador <i>Aspen</i> .....	59
Figura 27: Coeficientes de transferência de calor associados ao permutador desenhado pelo <i>Aspen</i> ..	59
Figura 28: Distribuição de resistências no permutador simulado pelo <i>Aspen</i> .....	60

## Índice de Gráficos

Gráfico 1: História das concentrações de $O_2$ e $H_2$ no sistema reacional <i>DeOxo</i> , assumindo constante o caudal de $H_2$ injetado .....	21
Gráfico 2: Histórias de conversão de $O_2$ para os catalisadores A e B .....	21
Gráfico 3: Histórias de concentração de $O_2$ à saída utilizando catalisadores A e B .....	21
Gráfico 4: Histórias de concentração de $H_2$ residual à saída utilizando os catalisadores A e B .....	22
Gráfico 5: Histórias de conversão de $O_2$ para diferentes misturadores estáticos .....	23
Gráfico 6: Histórias de concentração de $O_2$ à saída para diferentes misturadores estáticos .....	23
Gráfico 7: Histórias de concentração de $H_2$ residual à saída para diferentes misturadores estáticos ...	23
Gráfico 8: Histórias de conversão de $O_2$ para diferentes funcionamentos do reator .....	24
Gráfico 9: Histórias de concentração de $O_2$ à saída para diferentes funcionamentos do reator .....	24
Gráfico 10: Histórias de concentração de $H_2$ residual à saída para diferentes funcionamentos do reator .....	24
Gráfico 11: Perfis de composições molares de $O_2$ e $H_2$ ao longo do reator <i>DeOxo</i> sem isolamento .....	31
Gráfico 12: Perfil de temperatura ao longo do reator <i>DeOxo</i> com perda de calor por convecção natural .....	31
Gráfico 13: Perfil de pressão ao longo do reator <i>DeOxo</i> com perda de calor por convecção natural....	31
Gráfico 14: Histórias do caudal de entrada de $N_2$ e do caudal injetado de $H_2$ segundo a estequiometria da reação e a ordem dos testes efetuados .....	42
Gráfico 15: História da concentração de $O_2$ na corrente de entrada e introdução estequiométrica de $H_2$ .....	43
Gráfico 16: História da temperatura (por comparação com a gama expectável) à saída do reator .....	43
Gráfico 17: História da concentração de $O_2$ na corrente de saída (e o limite desejado pelo cliente) ...	43
Gráfico 18: História da concentração de $H_2$ na corrente de saída (e o limite desejado pelo cliente) ...	43
Gráfico 19: História da conversão de $O_2$ atingida no reator .....	43
Gráfico 20: Histórias do caudal de entrada de $N_2$ e do caudal injetado de $H_2$ segundo a estequiometria da reação e a ordem dos testes efetuados .....	44
Gráfico 21: História da concentração de $O_2$ na corrente de entrada (por comparação com o valor expectável) e introdução estequiométrica de $H_2$ .....	44
Gráfico 22: História da temperatura (por comparação com limite inferior expectável) à saída do reator .....	45
Gráfico 23: História da concentração de $O_2$ na corrente de saída (e o limite desejado pelo cliente) ...	45
Gráfico 24: História da concentração de $H_2$ na corrente de saída (e o limite desejado pelo cliente) ...	45
Gráfico 25: História da conversão de $O_2$ no reator .....	45
Gráfico 26: Perfis de composições molares de $O_2$ e $H_2$ ao longo do reator <i>DeOxo</i> adiabático .....	58
Gráfico 27: Perfil de temperatura ao longo do reator <i>DeOxo</i> adiabático .....	58
Gráfico 28: Perfil de pressão do reator <i>DeOxo</i> adiabático .....	58

# Índice de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Comparação entre diferentes os catalisadores do laboratório .....	19
<b>Tabela 2:</b> Experiências para testar diferentes catalisadores e condições de operação .....	20
<b>Tabela 3:</b> Comparação entre as condições de operação do reator no trabalho de G. Neto e neste estudo .....	26
<b>Tabela 4:</b> Caracterização de correntes introduzidas no software de simulação .....	27
<b>Tabela 5:</b> Valores inseridos no <i>Aspen Plus</i> V8.6 de acordo com as unidades requeridas .....	30
<b>Tabela 6:</b> Comparação entre pressão, temperatura, frações volumétricas das correntes processuais de saída do reator e quantidade de leito utilizado na remoção de O <sub>2</sub> para os dois ambientes de simulação .....	32
<b>Tabela 7:</b> Caracterização das correntes em contacto térmico no permutador de calor .....	35
<b>Tabela 8:</b> Comparação entre OPEX e fator de ar entre o PSA N1200 e o acoplamento do PSA N50/ <i>DeOxo</i> .....	41
<b>Tabela 9:</b> Etapas para o mecanismo reacional proposto por G. Neto .....	55

## Notação e Glossário

### Medidas e unidades

$A$	Massa atómica	ua
$E_a$	Energia de ativação	$\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$
$k$	Constante cinética química	$\text{kg}_{\text{mol}} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$
$K$	Constante de equilíbrio de adsorção	$\text{Pa}^{-1}$
$L$	Comprimento	m
$m$	Massa	kg
$\dot{m}$	Caudal mássico	$\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$
$P$	Pressão	bar
$Q$	Caudal volumétrico	$\text{m}^3_{\text{N}} \cdot \text{h}^{-1}$
$T$	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
$U$	Coeficiente de transferência de calor	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$
$(m/m)$	Fração mássica	%
$(v/v)$	Fração volumétrica	% / ppm

### Letras gregas

$\varepsilon$	Porosidade do leito	
$\varepsilon_p$	Porosidade da partícula	
$\alpha$	Fração molar (função da pressão parcial)	
$\rho$	Massa específica	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\mu$	Viscosidade dinâmica	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
$\phi$	Módulo de Thiele	

### Expoente

*	Estado adsorvido
---	------------------

### Índice

0	Estado inicial
N	Normalizado (Pressão e temperatura normal)

**Lista de Siglas**

AEM	Membrana de permuta aniónica ( <i>Anion exchange membrane</i> )
AISI	Instituto Americano do Ferro e Aço ( <i>American Iron and Steel Institute</i> )
BPR	Regulador de pressão a montante ( <i>Back pressure regulator</i> )
CENELEC	Comité Europeu para a Padronização Eletrotécnica ( <i>European Committee for Electrotechnical Standardization</i> )
DNA	Ácido desoxirribonucleico ( <i>Deoxyribonucleic acid</i> )
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada ( <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )
STP	Pressão e temperatura normal ( <i>Standard temperature and pressure</i> )
OPEX	Custo total de operação ( <i>Operational expenditure</i> )
PDP	Ponto de orvalho ( <i>Pressure dew point</i> )
PEM	Membrana de polímero eletrólito ( <i>Polymer electrolyte membrane</i> )
PLC	Controlador de lógica programável ( <i>Programmable logic controller</i> )
PSA	Adsorção com modulação da pressão ( <i>Pressure swing adsorption</i> )
RNA	Ácido ribonucleico ( <i>Ribonucleic acid</i> )
RTD	Detetor de temperatura por resistência ( <i>Resistance temperature detector</i> )
TCD	Detetor por termocondutividade ( <i>Thermal conductivity detector</i> )
TSA	Adsorção com modulação da temperatura ( <i>Temperature swing adsorption</i> )
VPSA	Adsorção com modulação da pressão e vácuo ( <i>Vacuum pressure swing adsorption</i> )





# 1 Introdução

## 1.1 Nota: História e características físico-químicas do azoto

O azoto, de símbolo químico N e massa atômica (A) 14,0067 ua, é o sétimo elemento na tabela periódica dos elementos, pertencendo ao grupo 15<sup>[2]</sup>. À pressão e temperatura normais (STP) é um gás inodoro, incolor e não inflamável que apresenta pontos de ebulição de -195,8 °C e de condensação de -209,86 °C e possui massa específica 1,2506 kg·m<sup>-3</sup> <sup>[2, 3]</sup>. O azoto possui dois isótopos estáveis - <sup>14</sup>N e <sup>15</sup>N - sendo o primeiro mais abundante: 99,63 %<sup>[3]</sup>.

O azoto diatômico, N<sub>2</sub>, é o composto mais abundante na atmosfera terrestre - 78 % (v/v), sendo muito estável do ponto de vista reacional devido à elevada energia de ligação conferida pela ligação covalente tripla<sup>[2]</sup>. Este elemento é fundamental para os organismos estando presente no ácido desoxirribonucleico (DNA), ácido ribonucleico (RNA) e em todas as proteínas<sup>[2]</sup>. O azoto utilizado por seres vivos produtores, consumidores e decompositores dá origem ao "ciclo do azoto", ilustrado na Figura 1<sup>[2]</sup>. O azoto encontra-se igualmente na água da chuva e no solo em compostos como o ião amónio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) e nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), e ocorre naturalmente em depósitos minerais de salitre (KNO<sub>3</sub>/NaNO<sub>3</sub>)<sup>[2, 3]</sup>.

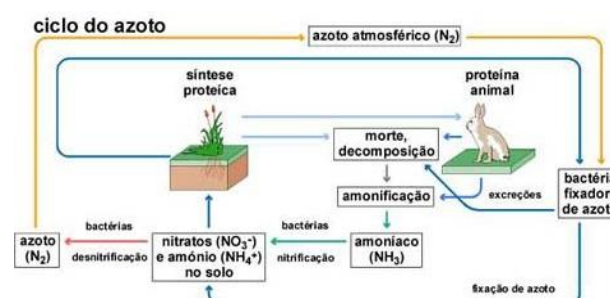


Figura 1: O ciclo do azoto na biosfera<sup>[1]</sup>

Carl Wilhelm Scheele, um químico sueco, demonstrou em 1772 que o ar é uma mistura de dois gases, o "ar fogo", responsável pelas combustões, e o "ar viciado", que restava após o consumo do primeiro numa combustão. No entanto, a descoberta formal do azoto é atribuída ao botânico escocês Daniel Rutherford, em 1772, cujos trabalhos sobre o isolamento deste gás foram os primeiros a ser publicados. O químico britânico Henry Cavendish e o clérigo, e cientista da mesma nacionalidade, Joseph Priestley desenvolveram, igualmente, estudos contemporâneos sobre este elemento. Posteriormente demonstrou-se a sua presença no nitrato de potássio (KNO<sub>3</sub>) levando Jean-Antoine-Claude Chaptal, em 1790, a denominar o elemento por nitrogénio a partir dos termos gregos, "*nitron*" e "*genes*", que significam formador de nitratos. Contudo, as primeiras referências ao elemento pertencem ao químico francês Antoine-Laurent Lavoisier que o designou *azote*, *a* (sem) + *zoe* (vida), devido à incapacidade deste gás de suportar a vida<sup>[3]</sup>. Apesar de nitrogénio ser a designação oficial da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), o termo azoto é o mais utilizado em países de língua latina<sup>[4]</sup>.

## 1.2 Aplicações industriais

### 1.2.1 Na Indústria Química

O azoto é maioritariamente utilizado na produção de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) e ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e na inertização de atmosferas<sup>[3]</sup>. O processo *Haber-Bosch*, um dos mais conhecidos nesta indústria, é usado para a produção anual de 150 milhões toneladas de  $\text{NH}_3$ <sup>[2]</sup>. No setor agrícola, o rendimento das plantações é melhorado ao adicionar-se fertilizantes, produtos químicos à base do  $\text{NH}_3$ , um gás incolor e irritante<sup>[2, 3]</sup>. O  $\text{NH}_3$  é também utilizado no processo *Solvay* para a obtenção de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), utilizado na produção de vidro, e na preparação da hidrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ), um líquido incolor utilizado como combustível de foguetões<sup>[3]</sup>. O  $\text{HNO}_3$  é um ácido incolor, altamente corrosivo, tendo variadas aplicações tais como na produção de fertilizantes, corantes, drogas e explosivos, como a nitroglicerina, matéria-prima do dinamite e trinitrotolueno (TNT)<sup>[5]</sup>. Devido à estabilidade química da molécula  $\text{N}_2$ , o azoto é utilizado como diluente inerte de atmosferas reativas; como transportador para remover calor e químicos de sistemas reacionais; como inibidor de incêndios, explosões ou qualquer oxidação e consequente deterioração. O azoto, por reação com o oxigénio, origina o protóxido de azoto ( $\text{N}_2\text{O}$ ), usado como gás hilariante ou anestésiante, e o óxido nítrico ( $\text{NO}$ ), um poderoso agente oxidante. Outros compostos produzidos a partir do azoto, e com significado industrial, são os nitretos ( $\text{N}^{3-}$ ), usados como agentes endurecedores de ligas metálicas, os cianetos inorgânicos, como o cianeto de hidrogénio ( $\text{HCN}$ ), usados nas minas para dissolver ouro ( $\text{Au}$ ) e prata ( $\text{Ag}$ ), ou o cianogénio ( $\text{CN}$ )<sub>2</sub>, precursor de pesticidas. Por fim as azidas ( $\text{N}_3^-$ ) formam compostos muito instáveis utilizados nos detonadores<sup>[3]</sup>.

### 1.2.2 Aplicações do azoto na indústria não química

O azoto é usado em indústrias não químicas como conservante, prevenindo a oxidação de alimentos, na indústria alimentar, e na produção de transístores e díodos, na indústria eletrónica<sup>[3, 6]</sup>. Relativamente à indústria metalúrgica, o azoto é usado no recozimento do aço inoxidável; na nitruração, em que se forma uma película de  $\text{N}_2$  na superfície do aço aumentando a sua dureza; e outros processos siderúrgicos como a sinterização, a brasagem, a carbonização ou na moldagem de plásticos por injeção<sup>[3, 6, 7]</sup>. Na indústria petrolífera, o azoto é usado na descarga dos petroleiros para reduzir o risco de explosão<sup>[6, 7]</sup>. No ramo da farmacêutica, reações secundárias não desejadas são desencadeadas pelo  $\text{O}_2$ , pelo que se utiliza  $\text{N}_2$  na produção e embalamento<sup>[7]</sup>. No estado líquido o azoto criogénico, beneficiando da vantagem da sua baixa temperatura de condensação, tem aplicações com valor comercial<sup>[3]</sup>, tais como na preservação de sangue, tecido ósseo ou muscular, na área da medicina, assim como no processo de liofilização (*freeze drying*) e na refrigeração de sistemas<sup>[3, 6]</sup>.

## 1.3 Enquadramento do trabalho

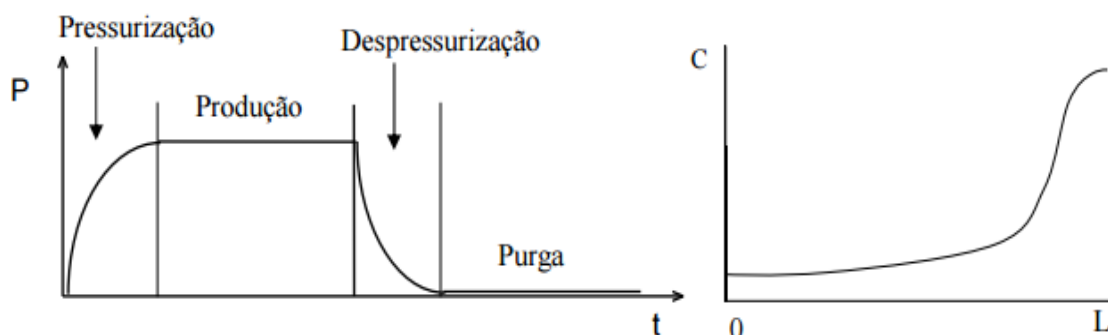
### 1.3.1 Produção comercial de azoto

Existem várias formas de produção de azoto, contudo as mais utilizadas em termos industriais são a destilação criogénica do ar liquefeito e a separação do ar gasoso, usando sistemas de adsorção ou permeação. A destilação criogénica é o método mais antigo de produção de  $N_2$ , desenvolvido em 1895 pelo engenheiro alemão Carl Von Linde, representando atualmente 65-70 % da produção total de azoto. Nos inícios dos anos '40 Leonard Pool, fundador da *Air Products*, introduziu o conceito de geração industrial de gases no local (*onsite*). As indústrias criogénicas estabeleciam-se próximo do consumidor de larga escala e o produto era fornecido por tubagem<sup>[8]</sup>. Contudo, devido aos elevados custos de investimento e gastos energéticos, os consumidores mais pequenos ficavam limitados ao fornecimento por camiões isolados com vácuo<sup>[8]</sup>.

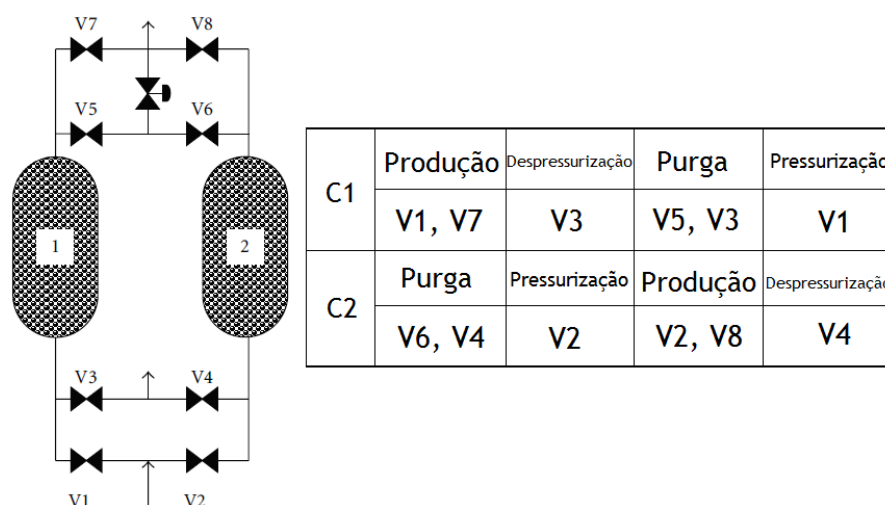
Na década de '80, métodos alternativos de produção de azoto gasoso *onsite* foram desenvolvidos, como é o caso de separação por membranas, ou por PSA. Inicialmente este processo era mais indicado para aplicações de pequena escala com baixa pureza, todavia atualmente, este tipo de processos representam um método eficiente para fornecimento de diferentes caudais e purezas de azoto<sup>[8]</sup>.

### 1.3.2 Adsorção com modulação de pressão

A tecnologia PSA baseia-se no fenómeno de adsorção, processo pelo qual as moléculas de um fluido, em contacto com um adsorvente, são atraídas para este último, ficando próximas da sua superfície. Os adsorventes são sólidos porosos com extensas áreas superficiais por unidade de massa. Quando um adsorvente é colocado em contacto com um fluido é atingido um equilíbrio ao fim de um certo tempo. Este equilíbrio delimita o limite termodinâmico da capacidade de adsorção por parte do adsorvente<sup>[9]</sup>. Regra geral o processo PSA é preferível quando a concentração de componentes a remover é significativa (mais do que 3 %)<sup>[9]</sup>. Quando essa concentração é mais baixa, o fenómeno adsortivo demora mais tempo e, nesse caso, devem ser tidas em consideração outras opções como a adsorção com modulação da temperatura (TSA)<sup>[9]</sup>. O método PSA opera ciclicamente de modo a fornecer continuamente o produto desejado. O ciclo de *Skarstrom*, o mais conhecido, apresenta 4 etapas: pressurização, produção, despressurização e purga, esquematizadas na Figura 2 e na Figura 3<sup>[10, 11]</sup>. Mais recentemente, a etapa de purga foi parcialmente substituída pela etapa de vácuo, por Guerin de Montgareuil e Domine, aumentando a eficiência energética do processo, denominado por adsorção com modulação da pressão e vácuo (VPSA)<sup>[9]</sup>.



**Figura 2:** Ciclo de um PSA e concentração na respetiva coluna  
(À esquerda) História de pressões na coluna ao longo de um ciclo de *Skarstrom*. (À direita) História de concentrações dentro da coluna durante a fase de produção<sup>[10]</sup>

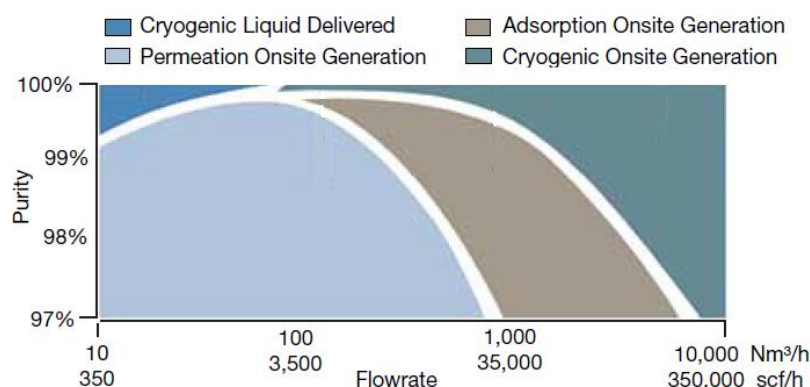


**Figura 3:** Operação cíclica de colunas e válvulas na tecnologia PSA, durante um ciclo de *Skarstrom*<sup>[9]</sup>

No método de PSA a corrente de alimentação é colocada em contacto com o adsorvente num empacotamento de leito fixo. O componente menos adsorvido (mais leve) irá percorrer a coluna mais rapidamente do que os restantes. De forma a atingir uma separação, a alimentação terá de ser interrompida antes que os componentes mais pesados atinjam o topo da coluna. Em seguida, o adsorvente deve ser regenerado por dessorção dos componentes mais pesados. Uma vez que o equilíbrio de adsorção é específico, consoante as condições de operação (composição, temperatura e pressão), ao alterar um destes parâmetros é possível regenerar o adsorvente<sup>[9]</sup>.

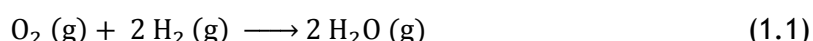
### 1.3.3 Sistemas de purificação de azoto

Hoje em dia, uma larga gama de caudais  $[100 - 2000] \text{ m}_N^3 \cdot \text{h}^{-1}$  e de purezas  $[95 - 99,9995] \%$  pode ser alcançada utilizando a tecnologia PSA<sup>[8]</sup>. Se esta é mais competitiva a caudais médios e purezas altas, do que a destilação criogénica, o mesmo não acontece quando os requisitos de pureza e caudal aumentam, conforme se verifica na Figura 4:



**Figura 4:** Comparação entre diferentes métodos de purificação de N<sub>2</sub>: destilação criogénica, PSA e permeação em membranas, consoante o caudal e a pureza necessários<sup>[8]</sup>

Existe portanto uma necessidade de desenvolvimento de sistemas de PSA e de membranas capazes de produzir elevados caudais ( $>100 \text{ m}^3_{\text{N}} \cdot \text{h}^{-1}$ ) de N<sub>2</sub> com elevada pureza ( $>99,999\%$ ). Para tal, atualmente, recorre-se a um sistema que, por adição de hidrogénio (H<sub>2</sub>), como na equação (1.1), seja capaz de remover, por reação catalisada num metal nobre, normalmente platina (Pt) ou paládio (Pd), o oxigénio (O<sub>2</sub>) residual até 10 ppm ou menos<sup>[12]</sup>:



a este tipo de reações, em que o oxigénio é removido por oxidação de uma substância combustível, dá-se o nome de *DeOxo* e as unidades que a integram recebem a mesma denominação<sup>[12]</sup>. Deste modo, com o acoplamento de um sistema *DeOxo* a um PSA, é possível obter purezas de azoto da ordem dos 99,999 %<sup>[12]</sup>. Assim, ao permitir que o N<sub>2</sub> seja ultra-purificado, enquanto que, simultaneamente, se introduz um teor mínimo de H<sub>2</sub> em excesso, este processo de acoplamento permite melhorar a viabilidade comercial de tecnologias de separação não-criogénicas de azoto e a sua aplicação prática em processos que necessitem deste composto em elevadas quantidades com extrema pureza<sup>[13]</sup>.

## 1.4 Sysadvance

A *Sysadvance*, Sistemas de Engenharia, S.A.® é uma empresa nacional especializada em sistemas avançados de separação de gases<sup>[14]</sup>. A empresa nasceu de um *spin off* da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), em 2002, e, atualmente, para além dos geradores de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, pelos quais é conhecida, apresenta na sua gama de produtos a possibilidade de venda de equipamentos para a obtenção de O<sub>2</sub> medicinal, biometano (CH<sub>4</sub>) a partir de biogás, e hélio (He) purificado<sup>[14]</sup>. A sua ligação ao Departamento de Engenharia Química (DEQ) traduz-se numa vantagem que advém das sinergias resultantes do *know-how* científico do DEQ, na área de adsorção, conjuntamente com as competências de engenharia e implementação industrial dos processos de separação adsortivos, por parte da *Sysadvance*<sup>[15]</sup>.

Atualmente a *Sysadvance* possui uma linha de geradores de  $N_2$  e  $O_2$ , apresentados na Figura 5, que cobre uma vasta gama de caudais e purezas<sup>[14]</sup>. Os seus equipamentos são reconhecidos pelos materiais de qualidade utilizados, ao mesmo tempo que mantêm um preço competitivo no mercado, o que permitiu expandir o negócio para outros continentes<sup>[15]</sup>. Este sucesso tem sido reconhecido, traduzindo-se em prémios de excelência, certificação para Sistemas de Gestão de Qualidade, assim como êxito na seleção de projetos para financiamento estatal e comunitário<sup>[14]</sup>. O sistema de purificação de azoto *DeOxo* reflete a recente expansão da gama de produtos e representa um avanço para outros campos de tecnologia, nomeadamente na catálise, no qual se insere a política do departamento de investigação e desenvolvimento (I&D).

A unidade *DeOxo* projetada pela *Sysadvance* representa um marco no mercado de purificação de  $N_2$  por este método de acoplamento (*DeOxo*/PSA), uma vez que o cliente que requisitou este projeto entrou em contacto com outras entidades, mas que nenhuma delas se comprometeu a diminuir o teor residual de  $H_2$  abaixo dos 2000 ppm, algumas inclusive não garantiram abaixo dos 5000 ppm, de forma a obter-se uma pureza 99,999 % de  $N_2$  na corrente de produto. Por este motivo estamos perante um avanço notável em termos de engenharia e um desafio aliciante e motivador para a equipa de projetos especiais da *Sysadvance*.



**Figura 5:** Exemplo da linha de produção de geradores de  $N_2$  e  $O_2$  da *Sysadvance*<sup>[16]</sup>

## 2 Estado da Arte

### 2.1 DeOxo

#### 2.1.1 Sistemas de oxidação de hidrogénio

Os sistemas de combustão catalíticos e os processos empregues, vulgarmente conhecidos como unidades "DeOxo", compreendem a tecnologia estabelecida para redução do nível de oxigénio de uma corrente de azoto purificado. Uma unidade DeOxo inclui tipicamente um, ou mais, leitos catalíticos no qual se emprega um catalisador com centros ativos à base de um metal nobre, normalmente Pt ou Pd, suportados num substrato de alumina ( $\text{Al}_2\text{CO}_3$ ). Neste reator catalítico ocorre a reação de combustão do  $\text{O}_2$  em excesso com o  $\text{H}_2$ , previamente adicionado, ou outro gás combustível como, por exemplo, o  $\text{CH}_4$ . Estes combustíveis podem ser obtidos a partir da purificação de correntes de baixo custo na indústria petrolífera, ou a partir de aparelhos apropriados para a sua geração<sup>[17]</sup>.

Desde o início do século XX que existem descrições sobre o processo de produção de  $\text{N}_2$  puro, via oxidação de um composto combustível, por combustão com  $\text{O}_2$  presente na mistura gasosa do ar<sup>[18, 19]</sup>. A primeira referência na literatura a um método patenteado por uma empresa de purificação de  $\text{N}_2$  sem  $\text{O}_2$  remete-nos para 1926 quando Floyd Metzger, da *Air Reduction Company*, patenteou um sistema de produção de  $\text{N}_2$  "oxygen-free"<sup>[20]</sup>. Segundo o autor, a remoção de  $\text{O}_2$  poderia ser realizada pela combustão do mesmo, com  $\text{H}_2$  ou monóxido de carbono (CO), a elevada temperatura - 400 °C - e pressão entre 69 bar e 138 bar num catalisador de carvão de silício<sup>[20]</sup>. O gás combustível deve ser alimentado na proporção estequiométrica relativamente ao oxigénio e ligeiramente em excesso de forma a consumir completamente o  $\text{O}_2$  na mistura gasosa<sup>[20]</sup>. Este processo foi posteriormente melhorado quando, em 1945, Frederick Balcar, também da *Air Reduction Company*, patenteou um processo de purificação de correntes de  $\text{N}_2$ , árgon (Ar) ou dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) em tudo semelhante ao de Metzger<sup>[21]</sup>. Contudo, neste caso as condições operatórias são bastante mais adequadas para a implementação de um processo à escala industrial<sup>[21]</sup>. Balcar descobriu um catalisador de Ag num suporte inerte e poroso de  $\text{Al}_2\text{CO}_3$  capaz de apresentar resultados razoáveis a uma temperatura de 100 °C, à pressão ambiente<sup>[21]</sup>.

Alguns anos mais tarde, em 1952, Edgar F. Rosenblatt e Johan Cohn, colaboradores da *Baker & Co*, estudaram a reação de produção de  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$ , a partir de  $\text{NH}_3$ , removendo posteriormente o  $\text{O}_2$  residual via oxidação do  $\text{H}_2$  produzido<sup>[22]</sup>. Estes descobriram que a reação ocorreria de forma satisfatória, mesmo a baixas temperaturas, quando catalisada em Pd

suportado em  $\text{Al}_2\text{CO}_3$ , ou dióxido de zircónio (0,1 % a 2,0 % (m/m))<sup>[22]</sup>. Nas décadas de '70 e '80 foram experimentados diferentes tipos de leitos catalíticos para a reação *DeOxo*. Nakashima utilizou, para além de um leito catalítico, uma coluna de absorção de  $\text{O}_2$ <sup>[23]</sup>. O leito do reator consistia num elemento catalítico do grupo da Pt e a captura do  $\text{O}_2$  na coluna, por absorção, dava-se num agente de cobre (Cu) e/ou níquel (Ni)<sup>[23]</sup>. Weltmer e Whitlock utilizaram um leito catalítico de crómio (Cr) e Pt suportado em  $\gamma$ -alumina, ao mesmo tempo que usaram  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  para remover o  $\text{O}_2$ , oxidando-os em  $\text{CO}_2$  e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), à temperatura ambiente<sup>[24]</sup>. Consecutivamente colocaram um segundo leito constituído por uma mistura de Cu, Ni e cobalto (Co) com vestígios de Ag<sup>[24]</sup>. Este segundo leito serviu para que ocorresse a reação entre os compostos orgânicos e o  $\text{O}_2$  residual, que não tivesse reagido no primeiro leito, ao mesmo tempo que era retido o  $\text{CO}_2$  produzido nesse mesmo leito<sup>[24]</sup>.

Desde 1990 até ao presente vários autores otimizaram as técnicas de produção de  $\text{N}_2$  de elevada pureza recorrendo a combinações de sistemas PSA ou de permeação por membranas acoplados a uma unidade *DeOxo*. Prasad, em 1990, desenvolveu um sistema de produção de  $\text{N}_2$ , com pureza 99,999 %, com um estágio duplo de membranas e consecutivamente um sistema *DeOxo*<sup>[25]</sup>. Em 1992, o mesmo autor, passou para um estágio triplo de membranas de modo a melhorar a capacidade de recuperação do  $\text{N}_2$  alimentado ao sistema, de 30 % para 50 %<sup>[26]</sup>. Pela mesma altura, em 1991, Schaub patenteou um sistema *DeOxo* que minimiza o excesso de  $\text{H}_2$ , na corrente de  $\text{N}_2$  purificado, para valores entre 500 - 1000 ppm<sup>[13]</sup>. Em 1994, Garg *et al.*, em parceria com a *Air Products*, desenvolveram um método de produção de atmosferas  $\text{N}_2/\text{H}_2$  para processamento metalúrgico com inclusão de secagem do gás inerte<sup>[27]</sup>. Paralelamente ao último estudo, Garg *et al.* estabeleceram um processo de oxidação usando um hidrocarboneto como agente redutor onde são introduzidos dois leitos complementares: um para a secagem da corrente de saída e outro com um peneiro molecular de forma a remover o  $\text{CO}_2$  formado em excesso<sup>[28]</sup>. Vários mecanismos adicionais foram desenvolvidos seguidamente, como o controlo do teor de oxigénio na corrente de saída, em 1994, por Campbell *et al.*<sup>[12]</sup>; ou por exemplo Brahmhatt, em 1996, ao reutilizar parte da corrente de azoto de elevada pureza para regenerar o secador de final de linha<sup>[29]</sup>; ou Joshi que, em 1997, num estudo mais abrangente aplicou este tipo de tecnologia à purificação de gases inertes como  $\text{N}_2$ , Ar, He e Ne utilizando como gases redutores o  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  ou  $\text{CH}_4$ <sup>[30]</sup>. Já no presente século, em 2001, Van den Syne apresenta um estudo sobre a reação *DeOxo* catalisada em reatores com velocidades espaciais muito elevadas, superiores a  $50\,000\text{ h}^{-1}$ <sup>[31]</sup>. Este utilizou caudais na ordem de magnitude de  $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$  e obteve na corrente de saída 4 ppm de  $\text{O}_2$  e um ponto de orvalho (PDP) de  $-25\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[31]</sup>.



### 2.1.2 Catalisador de paládio suportado em alumina (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

A reação exotérmica entre o O<sub>2</sub> e o H<sub>2</sub> num catalisador de metal nobre para formar vapor de água encontra-se bem estudada<sup>[12]</sup>. Tipicamente utiliza-se um catalisador de Pd, apesar de também se poder utilizar Pt, ruténio (Ru) ou Ni<sup>[12]</sup>. Estes catalisadores são introduzidos num suporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sendo que as composições do metal nobre, em relação à globalidade da partícula de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, podem variar entre [0,1 - 0,5] % (m/m) e tomar a forma esférica ou de *pellets*, de tamanhos variáveis entre [1×10<sup>-3</sup> - 5×10<sup>-3</sup>] m de diâmetro<sup>[32, 33]</sup>. A densidade típica de uma partícula de catalisador ronda os 750 kg·m<sup>-3</sup> e suporta até 5 kg no teste de esmagamento<sup>[32]</sup>. A sua gama de temperatura de operação situa-se entre [0 - 600] °C e apresenta um tempo de vida útil até 10 anos, dependendo da presença de envenenamentos e das condições de operação<sup>[32]</sup>. A regeneração deste tipo de catalisador não é necessária<sup>[32]</sup>.

Este género de catalisador pode ser envenenado, permanentemente, se na corrente a tratar existir: halogéneos (fluor, cloro, bromo ou iodo); compostos sulfurosos, em particular, sulfureto de hidrogénio e sulfuretos orgânicos; fósforo, mercúrio, ou metais reativos com água e oxigénio (básicos); vapores ácidos ou alcalinos e hidretos de antimónio ou de arsénio. Estes tipos de venenos têm efeito cumulativo na atividade do catalisador. Por outro lado há envenenamento, temporário, se a água formada durante a reação condensar no catalisador, ou outro líquido que fisicamente cubra a superfície do catalisador. Este efeito pode ser eliminado mantendo o PDP 10 °C abaixo da temperatura da corrente do gás de entrada. O CO, e outros vapores de solventes orgânicos, representam venenos temporários que podem ser removidos aumentando a temperatura de entrada da corrente gasosa. Por exemplo, enquanto que para uma temperatura de entrada de 20 °C a concentração máxima de CO será 0,001 % (v/v), para uma temperatura de entrada de 130 °C essa concentração limite é de 1 % (v/v). Por fim, o óleo do compressor atua como veneno temporário, podendo ser eliminado por oxidação, aumentando a temperatura, ou lavando com acetona. A remoção de impurezas gasosas, por reações químicas catalisadas, são normalmente acompanhadas por um aumento de temperatura - este tipo de reações são geralmente exotérmicas - sendo que, no caso concreto da reação *DeOxo*, o calor de remoção por cada 1 % (v/v) de O<sub>2</sub> da corrente de N<sub>2</sub> representa um aumento aproximado de 165 °C ao longo da coluna do reator<sup>[34]</sup>.

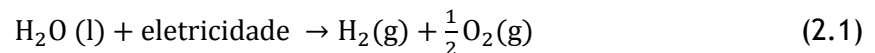
## 2.2 Hidrogénio

### 2.2.1 Métodos de produção

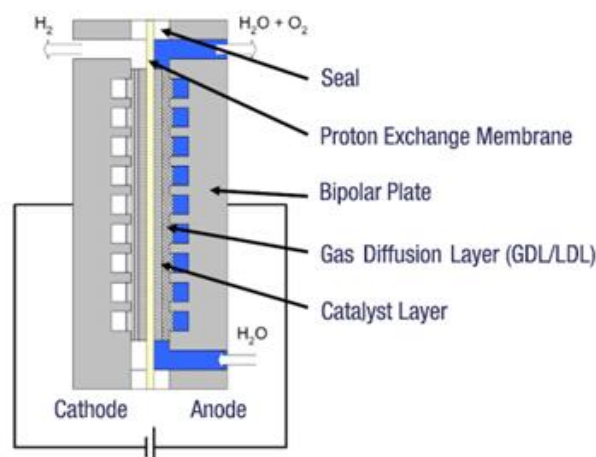
Existem diferentes formas de obtenção de H<sub>2</sub>, recorrendo-se a recursos fósseis, como o gás natural ou o petróleo, ou utilização de recursos e energias renováveis, tais como biomassa

ou água, juntamente com fontes energéticas como, por exemplo, o sol, o vento, a energia das marés ou a energia hídrica<sup>[35]</sup>.

A primeira tecnologia comercial de produção de H<sub>2</sub> data de meados dos anos '20 e recorre à eletrólise de H<sub>2</sub>O para produção de H<sub>2</sub><sup>[35]</sup>. Este processo consiste na separação da molécula da água nos seus elementos base, oxigénio e hidrogénio, por aplicação de energia elétrica ao sistema, como se depreende da equação (2.1)<sup>[6, 35]</sup>:



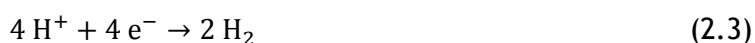
Com base neste princípio existem outras tecnologias associadas à geração de H<sub>2</sub>, como é o caso da eletrólise alcalina, que utiliza uma solução de hidróxido de potássio (KOH) como eletrólito para circular através das células eletrolíticas<sup>[35]</sup>. Os eletrolisadores alcalinos podem operar numa gama de pressões entre [25 - 35] bar e representam uma tecnologia já madura e direcionada para aplicações estacionárias<sup>[35]</sup>. A eletrólise por membrana de polímero eletrólito (PEM), tecnologia ilustrada na Figura 6, não requer um líquido eletrólito, o que simplifica o seu *design* e segurança<sup>[35]</sup>. Neste caso, o eletrólito é uma membrana polimérica capaz de aguentar pressões até centenas de bar<sup>[35]</sup>. Esta opção encontra-se direcionada tanto para aplicações móveis, como estacionárias<sup>[35]</sup>. A vantagem deste processo em relação à eletrólise alcalina é que este pode operar numa gama de potência mais alargada, por outro lado, o pequeno período de vida útil das membranas é um fator a ter em conta<sup>[35]</sup>.



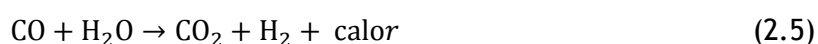
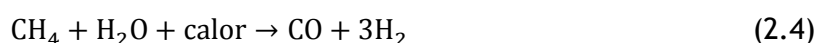
**Figura 6:** Esquema de uma célula de eletrólise por membrana de polímero eletrólito (PEM)<sup>[36]</sup>

A energia elétrica necessária para separar a molécula H<sub>2</sub>O diminui consideravelmente com o aumento da temperatura<sup>[35]</sup>. Neste prisma, o eletrolisador de alta temperatura é bastante mais eficiente e requer um menor gasto de energia elétrica<sup>[35]</sup>. Variantes desta tecnologia consistem no fotoeletrolisador e na biofotólise, ou seja, células eletrolíticas onde, no primeiro caso, o sistema fotovoltaico fornece a energia elétrica necessária, e no segundo caso, essa mesma energia é produzida através de seres vivos, por fotossíntese. Em seguida

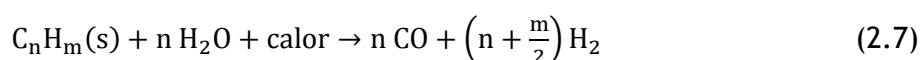
algas verdes, ou cianobactérias, realizam a produção de  $H_2$  catalisada por hidrogenases, em ambos os casos<sup>[35]</sup>. Estes processos encontram-se descritos nas equações (2.2) e (2.3):



A partir de 1960, a produção industrial de  $H_2$  alterou-se gradualmente para processos que utilizam matérias-primas à base de combustíveis fósseis. Estes são aqueles que ainda se utilizam mais hoje em dia. Neste contexto é possível obter-se  $H_2$  a partir do gás natural por três vias diferentes: por *reforming* de gás natural (ou metano), conforme indicado nas equações (2.4) e (2.5); por oxidação parcial, descrito na equação (2.6); ou por *reforming* térmico, uma combinação dos dois métodos anteriores<sup>[35]</sup>.



A produção de  $H_2$  a partir de hidrocarbonetos surge de forma semelhante e genericamente segue a fórmula da equação (2.7)<sup>[6, 35]</sup>:



Esta representa, atualmente, a forma mais rentável de geração deste componente, sendo por isso, mais utilizada do que a eletrólise, que se encontra limitada à disponibilidade de energia elétrica barata no local de produção e apenas é capaz de produzir caudais contínuos de  $H_2$  até  $5000 \text{ m}^3_{\text{N}} \cdot \text{h}^{-1}$ <sup>[6, 35]</sup>.

No futuro prevê-se uma alteração nos métodos de produção de  $H_2$  para processos mais focados na obtenção de  $H_2$  presente na biomassa, de forma semelhante à dos hidrocarbonetos. Do mesmo modo, a geração de  $H_2$  a partir de combustíveis fósseis poderá evoluir para um processo de obtenção mais sustentável. A geração de  $H_2$  com zero emissões de carbono seria possível ao introduzir-se uma etapa de captura do  $CO_2$  produzido durante o processo, seguido do seu armazenamento<sup>[35]</sup>.

## 2.2.2 Manuseamento e cuidados

O hidrogénio é o gás mais leve que se conhece e difunde-se rapidamente no ar sendo incolor, inodoro e insípido<sup>[37, 38]</sup>. O  $H_2$  é não-tóxico e não-corrosivo, mas funciona como asfixiante<sup>[37, 38]</sup>. Na atmosfera, o  $H_2$  é extremamente inflamável, com um intervalo de inflamabilidade de  $[4 - 75,6] \%$  (v/v), originando  $H_2O$ <sup>[37, 38]</sup>. A energia mínima necessária para a

sua ignição - 0,019 mJ - é extremamente baixa sendo apenas  $\frac{1}{10}$  da energia mínima de ignição do propano, por exemplo<sup>[37, 38]</sup>. Sob certas condições, a eletricidade estática pode até desencadear a sua ignição espontânea<sup>[37, 38]</sup>. Uma unidade *DeOxo* não pode remover mais de 3 % de conteúdo de O<sub>2</sub>, no caso do combustível ser o H<sub>2</sub>, devido à proximidade do limite inferior de inflamabilidade, sendo o teor máximo de O<sub>2</sub> recomendado na corrente a purificar 1%<sup>[37]</sup>. Misturas gasosas H<sub>2</sub>/inertes são combustíveis quando o conteúdo de H<sub>2</sub> se encontra acima de certos níveis<sup>[38]</sup>. De referir, em particular, que se encontra especificado que as misturas H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> com teor de H<sub>2</sub> acima de 5,7 % (v/v) são combustíveis<sup>[38]</sup>.

Como o H<sub>2</sub> é não-corrosivo, à temperatura ambiente, o uso dos metais - aço, cobre, latão, alumínio - é apropriado<sup>[38]</sup>. No entanto, sob determinadas condições, alguns aços são danificados pelo H<sub>2</sub> se existirem falhas, fendas, ou infiltrações<sup>[38]</sup>. O H<sub>2</sub> é um gás "flexível" pelo que as suas pequenas moléculas podem passar através do material envolvente, mesmo que este seja impermeável para os outros gases<sup>[38]</sup>. Aliás, o uso de qualquer tipo de ferro não é recomendado devido à permeabilidade ao H<sub>2</sub>, consequência da porosidade que existe numa liga ferrosa<sup>[37]</sup>. Em condições extremas, materiais ferrosos de elevada resistência são suscetíveis a fragilização por ação do H<sub>2</sub><sup>[37]</sup>. Materiais fundidos não devem ser usados para condutas com H<sub>2</sub>, já que a sua porosidade pode ser, igualmente, uma causa de fugas<sup>[37, 38]</sup>. As instalações de H<sub>2</sub> devem ser, quando possível, no exterior, para que as fugas possam escapar para a atmosfera sem perigo consequente<sup>[38]</sup>. As juntas e a tubagem de H<sub>2</sub> devem ser, sempre que possível, permanentemente soldadas ou utilizada brasagem nas flanges ou nos acessórios roscados: o uso de acessórios de compressão, ferrosos ou não-ferrosos, não é recomendado<sup>[37]</sup>. Deste modo, assegura-se uma tubagem mais duradoura à prova de fugas de H<sub>2</sub><sup>[38]</sup>.

A continuidade elétrica num sistema com hidrogénio deve ser mantida. De notar que os instrumentos de deteção, normalmente, não são compatíveis com H<sub>2</sub>, nem seguem as suas precauções de segurança. As instalações de H<sub>2</sub> são consideradas um risco para incêndio e explosão, pelo que influenciam o tipo de instalação elétrica. Devem seguir-se as diretivas *European Committee for Electrotechnical Standardization* (CENELEC) para aparelhos eletrónicos em atmosferas explosivas, assim as instalações elétricas devem ser projetadas de forma a evitar a formação de faíscas que causem ignição, arcos elétricos, ou altas temperaturas. Os equipamentos elétricos devem ter ligações à terra que protejam a instalação de oscilações de corrente, de eletricidade estática e relâmpagos, devendo encontrar-se nas partes térreas<sup>[37]</sup>.

## 2.3 Reação de oxidação de hidrogénio com oxigénio

### 2.3.1 Caminho reacional da formação de água

A reação de formação de água em platina policristalina foi minuciosamente estudada no último século, desde o modelo inicial de Langmuir, até aos exemplos de G.B. Fisher *et al.*, T. Gemmer *et al.* e B.A. Anton *et al.*, os quais investigaram o catalisador de Pt a temperaturas e pressões baixas, e também W.R. Williams *et al.* que fez o mesmo estudo a altas temperaturas e moderadas pressões. A reação de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> numa superfície catalítica de Pd tem sido sobretudo estudada a temperaturas e pressões baixas, por exemplo, por T. Mitsui *et al.*, C. Nyberg *et al.* e T. Engel *et al.*. Apesar disso, o conhecimento desta reação a elevadas temperaturas e moderadas pressões é ainda limitado<sup>[39]</sup>.

Foi descoberto por T.Engel *et al.*, em 1976, que a reação de oxidação de H<sub>2</sub> com O<sub>2</sub> ocorre entre espécies adsorvidas na superfície de Pd, seguindo um modelo Langmuir-Hinshelwood<sup>[40]</sup>. Este tem em conta a possibilidade do H<sub>2</sub> ser absorvido nos centros ativos<sup>[40-42]</sup>. A formação do radical hidroxilo, OH\*, ocorre a partir dos estados adsorvidos dos átomos de hidrogénio, H\*, e oxigénio, O\*<sup>[40-42]</sup>. A formação deste radical, observado na etapa S5 na Figura 7, consiste no passo limitante da reação<sup>[40-42]</sup>:

Reaction number	Reaction
<i>Adsorption and desorption of reactants</i>	
S1	H <sub>2</sub> → 2H*
S2	2H* → H <sub>2</sub>
S3	O <sub>2</sub> → 2O*
S4	2O* → O <sub>2</sub>
<i>Langmuir-Hinshelwood surface reactions</i>	
S5	H* + O* ⇌ OH*
S6	H* + OH* ⇌ H <sub>2</sub> O*
S7	OH* + OH* ⇌ H <sub>2</sub> O* + O*
<i>Adsorption and desorption of products and intermediates</i>	
S8	H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> O*
S9	H <sub>2</sub> O* → H <sub>2</sub> O
S10	OH → OH*
S11	OH* → OH
S12	O → O*
S13	O* → O
S14	H → H*
S15	H* → H

**Figura 7:** Caminho reacional para a formação de água em paládio policristalino pela oxidação de H<sub>2</sub><sup>[39]</sup> Num estudo de C. Nyberg *et al.*, de 1984, conclui-se que a reação condutora para a formação de H<sub>2</sub>O, a -58 °C (215 K), é a reação de dismutação destacada na equação (2.8)<sup>[39]</sup>:



Stuve *et al.*, em 1984, concluíram que a mesma reação é aquela que leva à formação de moléculas de água a temperaturas por volta dos -73 °C (200 K)<sup>[39]</sup>.

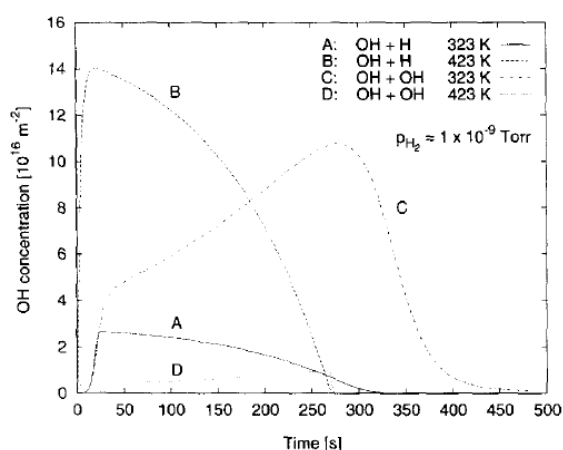
Em 1991, G. Neto realizou uma investigação sobre a oxidação de H<sub>2</sub> em catalisador de Pd onde foram comparados os desempenhos entre um catalisador de laboratório e um

catalisador industrial, proveniente da BadischeAnilin- & Sodafabrik (BASF). Calcularam-se valores para um mecanismo reacional do estilo Langmuir-Hinshelwood, onde a adsorção não dissociativa de  $O_2$  é o passo limitante. No modelo reacional proposto existe competição entre a adsorção dissociativa do  $H_2$  e a dessorção da água formada<sup>[33]</sup>.

Num estudo de Folberg *et al.*, de 1996, a reação de formação de água foi modelada segundo a aproximação de Langmuir-Hinshelwood, tendo em conta que a reação ocorre entre átomos de hidrogénio e oxigénio adsorvidos. Neste estudo assumiu-se que cada átomo adsorvido de  $O^*$  ocupa quatro locais de adsorção do átomo de  $H^*$ . Na literatura é indicado que a pressão de saturação de  $O_2$  cobre 25 % da camada superficial de Pd, bloqueando a adsorção de  $H_2$ . Este modelo implica que a concentração de  $H_2$  nos locais de adsorção, na interface, é tão pequena que apenas representa uma influência minoritária. Para além disso, neste modelo a concentração de  $H_2O$  à superfície foi desprezada, tomando um valor nulo. Assumiu-se que a reação indicada na equação (2.9) é a que governa a formação de  $H_2O$ :



mas não se excluiu a possibilidade da reação de dismutação, da equação (2.8), ser a dominante, pelo que também se efetuaram cálculos nesse sentido. Verificou-se de igual modo que a velocidade de difusão pode ser importante, a partir de certas gamas de temperatura e pressão, por limitar a quantidade de absorção por parte do catalisador. Os parâmetros do modelo que se ajustam à reação de formação da água na gama de temperatura [77 - 202] °C ([350 - 475] K) foram obtidos tendo por base os resultados da Figura 8<sup>[40]</sup>:



**Figura 8:** Comparação da evolução da cobertura de  $OH^*$  na superfície de paládio assumindo as reações das equações (2.8) e (2.9) como limitantes no mecanismo reacional e a diferentes temperaturas<sup>[40]</sup>

Porém, posteriormente em 2001, Å. Johansson *et al.*, numa investigação acerca da formação de  $H_2O$  num catalisador policristalino de Pd provaram um modelo onde o  $H_2$  adsorvido é o passo limitante da reação<sup>[39, 41]</sup>. Verificaram-se evidências de formação de  $CO_2$  na superfície de Pd, ocorrendo paralelamente à reação de formação de  $H_2O$ <sup>[39, 41]</sup>. Concluiu-se,

também, que a reação da equação (2.9) é a controlante<sup>[42]</sup>. Noutro estudo do mesmo ano de M. Johansson *et al.* foi também realçada a importância da concentração da água formada nos poros de catalisador, uma vez que uma reduzida velocidade no transporte de massa leva a que a pressão parcial da água seja maior do que a pressão parcial dos reagentes perto da superfície de Pd<sup>[41]</sup>.

### 2.3.2 Influencia da temperatura, pressão e composição

Está descrito em literatura que o H<sub>2</sub> tem uma elevada solubilidade e difusividade no paládio, ou seja, numa amostra de gás, a capacidade do seu armazenamento, por parte do catalisador, é muito superior quando comparada com o número de centros ativos onde efetivamente ocorre a reação<sup>[40]</sup>. Este efeito de absorção de grandes quantidades de H<sub>2</sub>, por parte do catalisador, foi verificado por A.G. Sharpe *et al.*<sup>[42]</sup>.

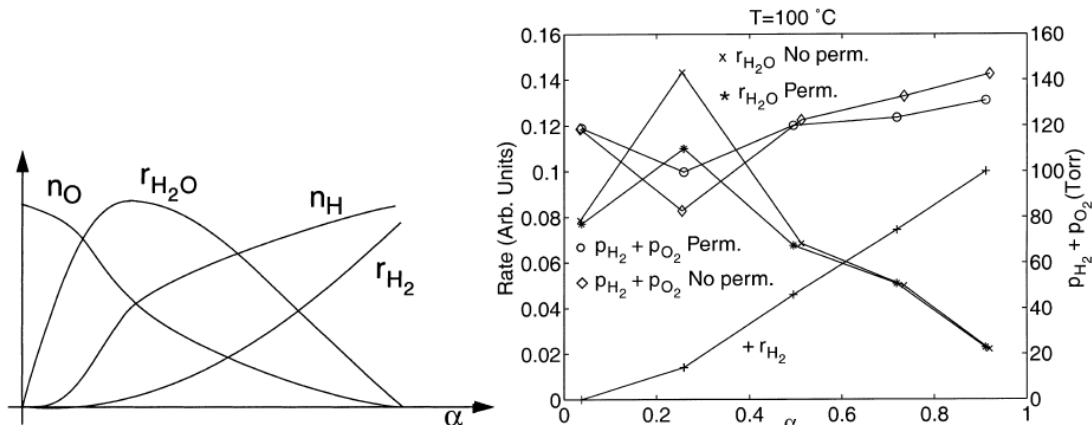
É expectável que a velocidade de uma reação varie na superfície catalítica devido a variações de temperatura e da composição gasosa<sup>[43]</sup>. Assim, para uma determinação precisa da velocidade da reação, no regime de transporte viscoso, requer-se conhecimento sobre as pressões parciais dos reagentes e dos produtos na superfície do catalisador<sup>[43]</sup>. A velocidade de formação do H<sub>2</sub>O, em função da pressão parcial de H<sub>2</sub> ( $p_{H_2}$ ) na superfície catalítica, foi estudada por M. Johansson *et al.*, em 2001, numa gama de  $p_{H_2}$  entre  $[1,3 \times 10^{-4} - 4,8 \times 10^{-3}]$  bar ( $[0,1 - 3,6]$  Torr), numa atmosfera de 20 % de O<sub>2</sub> em Ar, à pressão total de 1,01 bar (760 Torr) e a duas temperaturas, 100 e 325 °C<sup>[43]</sup>. Verificou-se que a cinética da reação é aproximadamente proporcional ao quadrado de  $p_{H_2}$ , na gama de pressões investigada<sup>[43]</sup>. Verificou-se, também, uma diminuição na atividade catalítica do Pd durante as medições<sup>[43]</sup>. A uma temperatura superior a 150 °C observou-se um aumento drástico na área superficial microscópica do Pd devido à transição de fases  $\alpha$  para  $\beta$ <sup>[44]</sup>. Esta transição leva a um incremento na velocidade da reação num fator aproximadamente de 2<sup>[43]</sup>. A instabilidade da atividade catalítica, sob as condições de operação, é a razão pela qual neste estudo apenas se realizaram experiências à temperatura de 100 °C<sup>[43]</sup>.

O paládio forma facilmente óxidos que podem afetar a atividade catalítica. A oxidação de Pd a nível atómico foi estudada por Voogt *et al.*, em 1997, e G. Zheng *et al.*, em 2000. Apesar da formação de óxidos ser um problema, sob certas condições de operação, esta não ocorreu às baixas pressões e altas temperaturas a que foi testada<sup>[42]</sup>.

Recentemente, em 2001, M. Johansson *et al.* realizaram um estudo da reação H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, à pressão atmosférica, em membranas de Pd. Estes mediram a formação de H<sub>2</sub>O, na superfície da membrana, a diferentes frações molares de H<sub>2</sub> ( $\alpha_{H_2}$ ), tal como apresentado na equação (2.10) - assumindo-se gases perfeitos<sup>[39]</sup>:

$$\alpha_{H_2} = \frac{p_{H_2}}{p_{H_2} + p_{O_2}} \quad (2.10)$$

Deduziu-se que a velocidade de formação da  $H_2O$  aumentava à medida que se incrementava a temperatura, desde 100 °C (373 K) até 200 °C (473 K). Todavia, apenas puderam determinar  $\alpha_{H_2}$  para a produção máxima de água -  $\alpha_{H_2} (r_{H_2Omax}) \approx 30\%$  - a 100 °C devido a dificuldades na medição de pressões superficiais dos reagentes<sup>[39]</sup>. Este estudo refere que o máximo de produção de água e o máximo de dessorção de  $H^*$  ocorrem a diferentes  $\alpha_{H_2}$ <sup>[42]</sup>. Tendo em conta que, se a reação de dismutação, da equação (2.8), fosse o passo limitante deste mecanismo reacional, então  $\alpha_{H_2} (OH^*_{max}) = \alpha_{H_2} (r_{H_2Omax})$ <sup>[39]</sup>. Como tal não foi verificado, uma vez que  $\alpha_{H_2}$  para o máximo de dessorção de  $OH^*$  foi calculado  $\alpha_{H_2} (OH^*_{max}) = 10\%$  e  $\alpha_{H_2} (r_{H_2Omax}) \approx 30\%$ <sup>[42]</sup>, presumiu-se que a reação da equação (2.9) é a etapa limitante, pois nesta existe dependência não apenas da cobertura de  $OH^*$ , como também de  $H^*$ , como se observa na Figura 9<sup>[43]</sup>.



**Figura 9:** Estudo da reação  $H_2/O_2$ , à pressão atmosférica, em membranas de paládio<sup>[39]</sup>

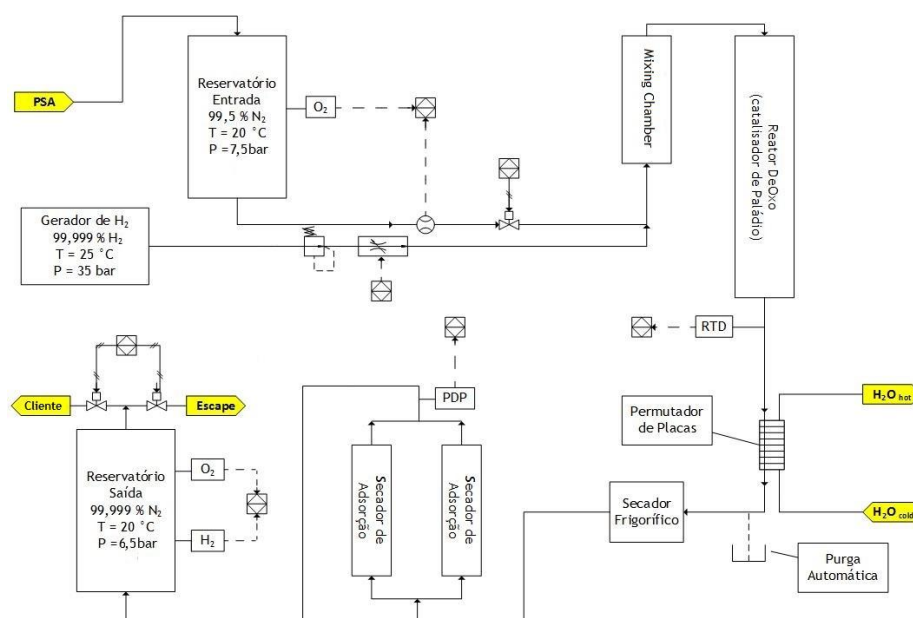
No gráfico à esquerda apresenta-se o esquema de fração molar de  $H_2$ ,  $\alpha_{H_2}$ , a montante da membrana de Pd, e a sua relação com a velocidade de formação da água ( $r_{H_2O}$ ) e velocidade de permeação do hidrogénio ( $r_{H_2}$ ).  $n_O$ ,  $n_H$  são as concentrações superficiais de oxigénio e hidrogénio adsorvidos. À direita a velocidade de formação da água ( $r_{H_2O}$ ), com e sem permeação de  $H_2$ , em função de  $\alpha_{H_2}$  medida próximo da membrana a 100 °C. Para além disso, são apresentadas as pressões parciais de  $H_2$ ,  $O_2$ , ( $p_{H_2} + p_{O_2}$ ) a montante da membrana de paládio, medidas a uma distância de 0,3 mm desta. Encontra-se também ilustrada a taxa de permeação do  $H_2$  ( $r_{H_2}$ ), para a membrana permeável a este.



### 3 Descrição Técnica

A unidade *DeOxo* desenvolvida pela *Sysadvance*, com base no conjunto de requisitos definidos pelo cliente, teve como propósito tratar um caudal de  $85 \text{ m}_N^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , a 7,5 bar, com uma pureza de  $\text{N}_2$  de 99,5 % (v/v), proveniente de um PSA já instalado no local. A corrente purificada de  $\text{N}_2$  deveria conter menos de 10 ppm de  $\text{O}_2$  e de 1000 ppm de  $\text{H}_2$ , e um PDP inferior a  $-50^\circ \text{C}$ , à pressão atmosférica. De referir que os valores de % (v/v)  $\text{N}_2$  ao longo deste estudo se encontram em base  $\text{N}_2/\text{O}_2$ , pelo que incluem Ar, um gás sem interferências neste processo já que é mais inerte do que o  $\text{N}_2$ , e o teor residual de  $\text{H}_2$ , referente à reação *DeOxo*.

A unidade em questão consistiu numa série de equipamentos dispostos de acordo com a Figura 10. O sistema de controlo e de análise de correntes, assim como o de geração de  $\text{H}_2$ , foram instalados num armário para *rack* de 0,4826 m (19").



**Figura 10:** Diagrama de blocos referente à unidade *DeOxo* projetada pela *Sysadvance*

A corrente de entrada desta unidade é a que provém de um PSA de  $\text{N}_2$  @ 99,5 % com capacidade de produção de  $150 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . Inicialmente existe um reservatório na entrada que serve de *buffer* para atenuar flutuações de composição ou de pressão da corrente de produto do PSA a montante. Este reservatório opera à pressão e temperatura de saída do PSA.

Da mesma maneira introduz-se  $\text{H}_2$  a 8 bar, a partir de um gerador de  $\text{H}_2$  por eletrólise. Este gerador produz  $\text{H}_2$  @ 99,999 % e à pressão média de 30 bar. Em seguida a corrente procede por uma câmara de mistura, entre a corrente de  $\text{N}_2$  e de  $\text{H}_2$ , de forma a homogeneizar a mistura de gases antes da reação. Esta consiste numa coluna, onde se procede a uma alteração no tipo de escoamento, de forma a atingir-se uma mistura de gases

satisfatória antes da reação. Ao mesmo tempo foi desejado que, ao realizar-se esta mistura, não fosse introduzido nenhum outro componente na corrente.

A corrente de gases misturados dá entrada no reator onde o hidrogénio reage com o oxigénio residual, formando-se água. Esta peça de equipamento opera à pressão da corrente de alimentação e a temperatura entre [20 - 100] °C, uma vez que a reação é exotérmica. O enchimento catalítico consiste em esferas de  $\gamma$ -alumina, com paládio 0,2 % (m/m). Posteriormente o efluente do reator é arrefecido de novo até aos 20 °C, sendo que os condensados são recolhidos numa purga automática localizada num filtro.

A última fase deste processo consiste na secagem do azoto de elevada pureza. Esta corrente passa por um secador frigorífico e outro de adsorção de forma a diminuir o PDP para um valor inferior a -50 °C, à pressão atmosférica. Antes de ser alimentada à rede interna do cliente, existe outro reservatório à saída com uma função semelhante ao de entrada, ou seja, diminuir as flutuações de composição e pressão inerentes ao processo. Este opera à pressão e temperatura da corrente de produto final.

De forma a oferecer uma corrente de azoto pressurizada, de acordo com a necessidade do cliente, projetou-se uma tubagem de  $2,54 \times 10^{-2}$  m (1") em aço *inox* do *American Iron and Steel Institute* (AISI) 316L para o processo, o que reduzirá a queda de pressão associada às perdas por atrito. Em relação à tubagem de H<sub>2</sub> utilizou-se tubo rígido  $3,175 \times 10^{-3}$  m (1/8"). Recorreu-se a um *software* apropriado para o cálculo das perdas por atrito na tubagem, utilizando 5 m como estimativa, com os resultados detalhados no Anexo 1.

A câmara de mistura por ser um equipamento associado a perdas de pressão foi alvo de análise em particular. Utilizou-se a correlação de Ergun, equação (3.1), para se estimar o  $\Delta P$  associado a esta peça de equipamento<sup>[45]</sup>:

$$\Delta P = \frac{150\mu L (1-\epsilon)^2}{D_p^2 \epsilon^3} v_s + \frac{1,75L\rho (1-\epsilon)}{D_p \epsilon^3} v_s |v_s| \quad (3.1)$$

onde  $\mu$  é a viscosidade dinâmica do fluido,  $L$  é o comprimento da câmara de mistura,  $D_p$  é o diâmetro equivalente da partícula,  $\epsilon$  é a porosidade do leito e  $v_s$  a velocidade superficial<sup>[45]</sup>. Deste modo estimou-se uma perda de pressão próxima de  $22 \times 10^{-3}$  bar na câmara de mistura.

Para o reator *DeOxo* estimou-se a perda de carga, segundo as indicações do fornecedor do catalisador para colunas semelhantes, em 0,45 bar. Em relação aos equipamentos de secagem do gás estimaram-se perdas de pressão de 0,20 bar para cada um, tendo em conta valores semelhantes para outros equipamentos da mesma gama. A perda global de pressão no *DeOxo*, utilizando os valores referidos, estimou-se em 0,85 bar.

### 3.1 Seleção do catalisador, câmara de mistura e operação do reator

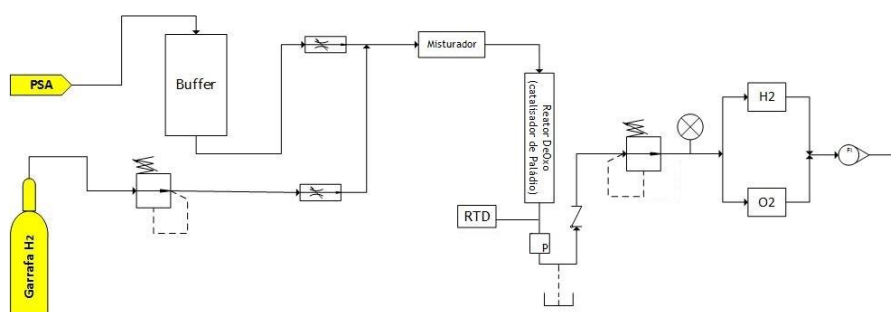
De forma a melhorar o desempenho, por parte do *DeOxo*, devem ser tidos em conta vários fatores na operação dos equipamentos. A escolha do catalisador é crucial, devido ao facto de ser o local onde se dá a reação e pelo elevado investimento associado. Assim, é possível à *Sysadvance* diminuir os gastos, ao mesmo tempo que é melhorado o desempenho do sistema reacional. No laboratório dispôs-se de catalisadores de tamanhos distintos, discriminados na Tabela 1, para estudar qual a melhor opção para o enchimento catalítico:

**Tabela 1:** Comparação entre diferentes os catalisadores do laboratório

Catalisador	Tipo	Forma	Suporte	Densidade <i>bulk</i> (kg·m <sup>-3</sup> )	Diâmetro <sup>1</sup>
A	Paládio	Esférica	γ-alumina	900	0,28 - 0,56
B	Paládio	Esférica	γ-alumina	900	0,4 - 1

<sup>1</sup>Os valores encontram-se normalizados pelo limite superior do diâmetro do catalisador B

Para os ensaios em laboratório foi construída uma unidade laboratorial que consiste num *down-scale* da unidade industrial. A Figura 11 apresenta o esquema da instalação laboratorial:



**Figura 11:** Diagrama de blocos da unidade laboratorial *DeOxo*

A aquisição de H<sub>2</sub> foi efetuada num detetor por condutividade térmica (TCD) e O<sub>2</sub> num sensor eletroquímico preparado para leitura cruzada com H<sub>2</sub>

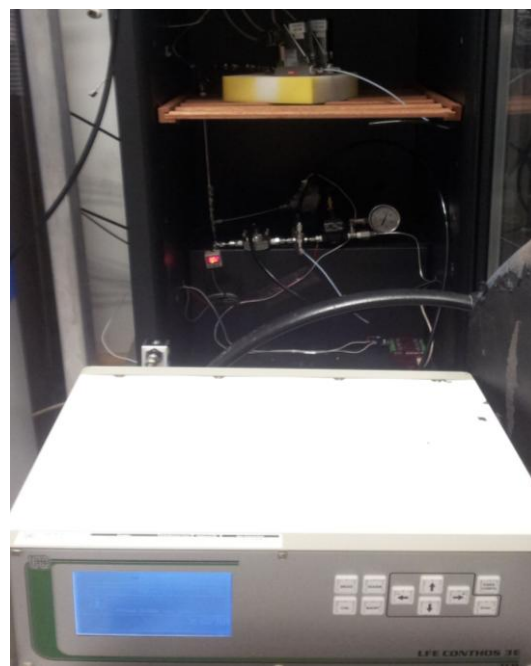


**Figura 12:** PSA N50, fonte de N<sub>2</sub> @ 99,5%

Para os testes na instalação laboratorial recorreu-se a um PSA da série N50, como o da Figura 12, para se obter uma corrente de N<sub>2</sub> @ 99,5 % (v/v) e uma garrafa de H<sub>2</sub> (>99,99 %) como fonte de H<sub>2</sub>. Utilizaram-se dois controladores de caudal *Bronkhorst*, um para He e outro para ar, pelo que se usaram os respetivos fatores de correção. Para testar diferentes métodos de mistura de gás utilizou-se uma coluna onde se altera o tipo de escoamento. O objetivo passou por concluir qual o melhor método para promover a mistura de gases à entrada do reator. Procedeu-se ao enchimento do reator com catalisador e mediu-se a pressão e a temperatura à saída com o auxílio de um pressostato e um detetor de temperatura por resistência (RTD) Pt-100, respetivamente. Recorreu-se a um regulador de pressão a montante

(BPR) de forma a garantir a pressão desejada no sistema reativo. Por fim reduziu-se a pressão da corrente final do processo utilizando um redutor de pressão e mediram-se as composições de  $O_2$  e  $H_2$  com analisadores para o efeito. A Figura 13 ilustra a unidade laboratorial descrita.

As experiências foram efetuadas nas mesmas condições de pressão - 7,51 bar - regulada no BPR, e temperatura ambiente de 18 °C, tendo sido utilizada uma câmara ventilada para o efeito. Variou-se, portanto, o enchimento catalítico e isolamento do reator e o método de mistura gasosa, conforme se atenta na Tabela 2. Os testes consistiram na introdução da mesma quantidade de  $H_2$  na corrente de  $N_2$  proveniente do PSA N50 com pureza 99,5 % até ser atingido o estado estacionário. Essa quantidade de  $H_2$  consiste na introdução de 110 % da relação estequiométrica entre  $H_2$  e  $O_2$  de forma a que a reação seja completa, como apontam estudos anteriores<sup>[46]</sup>. Os cálculos referentes à injeção de  $H_2$  no sistema encontram-se descritos no Anexo 2.



**Figura 13:** Unidade laboratorial utilizada para simular o processo *DeOxo*

**Tabela 2:** Experiências para testar diferentes catalisadores e condições de operação a pressão e temperatura ambiente controladas

Ensaio		1	2	3	4	5
Catalisador	Tipo	A	A	A	B	B
	Massa (%)	88,7	88,7	88,7	100	100
Método de mistura		2	1	1	1	1
Isolamento térmico		✗	✗	✓	✗	✓

✗ : sem isolamento térmico; ✓ : com isolamento térmico

Com a informação recolhida compilaram-se três tipos de gráficos, um com as conversões de  $O_2$  e dois que comparam a concentração de  $O_2$  e  $H_2$  na corrente de saída. O objetivo, para além de selecionar o catalisador, passou também por escolher o método de mistura de gases e o modo de funcionamento do reator, adiabático ou não-adiabático. Antes de mais, apresenta-se no Gráfico 1 uma representação da dinâmica entre o  $O_2$  residual presente na corrente de entrada e o consumo de  $H_2$  no reator, medido à saída do processo:

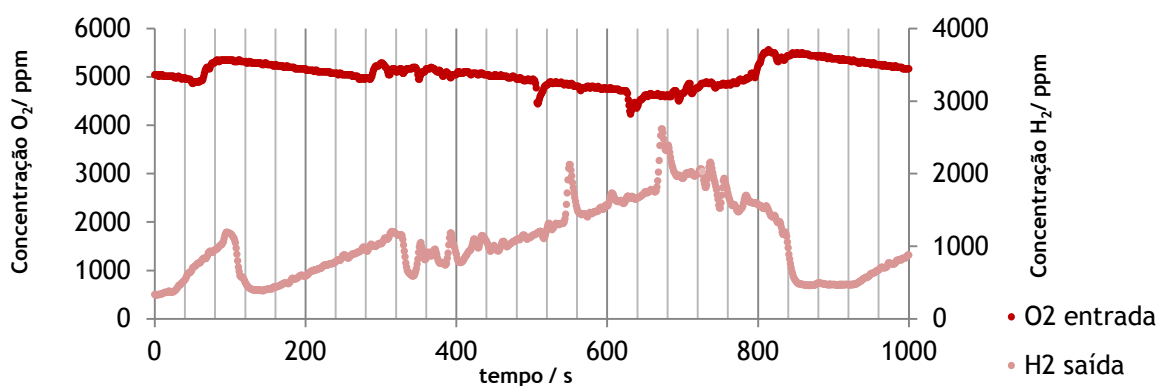


Gráfico 1: História das concentrações de  $O_2$  e  $H_2$  no sistema reacional *DeOxo*, assumindo constante o caudal de  $H_2$  injetado

Como se pode observar, o consumo de  $H_2$  relaciona-se com a quantidade de  $O_2$  presente na corrente de azoto à entrada. Sempre que existe um pico de concentração de  $O_2$  à entrada do sistema, uma vez que a quantidade de  $H_2$  injetada é sempre a mesma, leva a que o  $H_2$  presente na saída da unidade laboratorial diminua, já que este passa a ser mais consumido. Existe um intervalo de 40 s entre a medição da concentração de  $O_2$  à entrada do reator e da concentração de  $H_2$  à saída, apesar do tempo de residência na coluna ser inferior a 20 s. Este facto prende-se com o comprimento do tubo entre a saída da coluna e os analisadores.

### 3.1.1 Seleção do catalisador

Para a comparação do desempenho dos diferentes catalisadores utilizaram-se os resultados dos testes 3 e 5 que se apresentam nos Gráfico 2, Gráfico 3 e Gráfico 4:

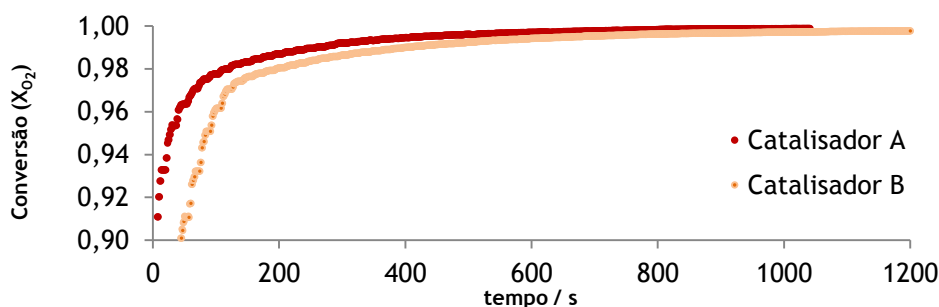


Gráfico 2: Histórias de conversão de  $O_2$  para os catalisadores A e B

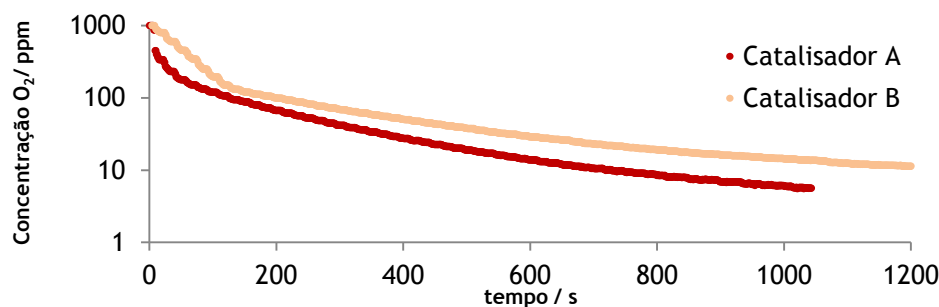


Gráfico 3: Histórias de concentração de  $O_2$  à saída utilizando catalisadores A e B

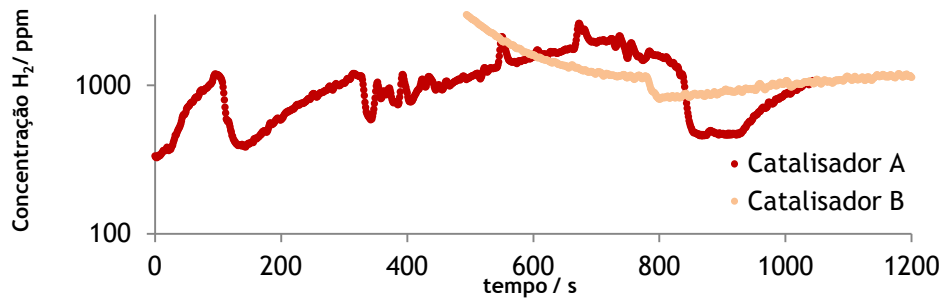


Gráfico 4: Histórias de concentração de  $H_2$  residual à saída utilizando os catalisadores A e B

Como se pode concluir a partir da visualização dos gráficos anteriores, o catalisador A, de menor tamanho, apresenta melhores resultados comparativamente ao de maior granulagem, atingindo uma conversão de oxigénio maior e de uma forma mais célere. Desta forma, os níveis de  $O_2$  presentes na corrente de saída são menores, para uma mesma quantidade de  $H_2$  injetado. Os teores residuais de  $H_2$  na corrente de saída são semelhantes para ambos os catalisadores testados.

Estes resultados encontram-se de acordo com o esperado, já que à medida que se diminui o tamanho do catalisador, aumenta a acessibilidade dos reagentes aos centros ativos. Ou seja, é possível tratar correntes contaminadas com mais oxigénio ou maiores caudais (com a mesma contaminação de  $O_2$ ). O menor tamanho da partícula reduz a resistência à transferência de massa por difusão no catalisador. Tendo em atenção a definição de módulo de Thiele de um reator heterogéneo, equação (3.2), e o significado físico, equação (3.3)<sup>[47]</sup>:

$$\phi = l \sqrt{\frac{k C_{As}^{n-1}}{D_{eff}}} \quad (3.2)$$

$$\phi^2 = \frac{\text{taxa de reação}}{\text{taxa de difusão no interior da partícula}} \quad (3.3)$$

,onde  $l$  é a dimensão característica da partícula de catalisador (raio para uma esfera),  $C_{As}^{n-1}$  a concentração à superfície do catalisador,  $k$  a constante cinética e  $D_{eff}$  a difusividade efetiva<sup>[47]</sup>, conclui-se que quanto menor for o módulo de Thiele menor a influência do transporte de massa na conversão dos reagentes - regime cinético. Assumindo que o tamanho dos poros nos catalisadores A e B não variam, por serem do mesmo fabricante; que a reação se dá nas mesmas condições de concentração, uma vez que o leito e as condições de operação são as mesmas; que a constante cinética não se altera, por ser o mesmo tipo de catalisador de Pd, então o catalisador com menor diâmetro deverá apresentar uma maior conversão de oxigénio. Contudo, o facto de se diminuir o tamanho do catalisador apresenta a desvantagem de aumentar a queda de pressão associada ao leito catalítico.

### 3.1.2 Seleção do modo de mistura dos gases

Para a comparação do desempenho da câmara de mistura de gases utilizaram-se os resultados dos testes 1 e 2 que se apresentam nos Gráfico 5, Gráfico 6 e Gráfico 7:

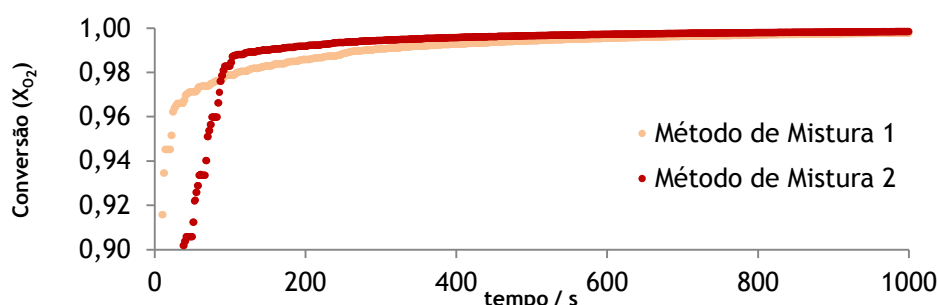


Gráfico 5: Histórias de conversão de  $O_2$  para diferentes misturadores estáticos

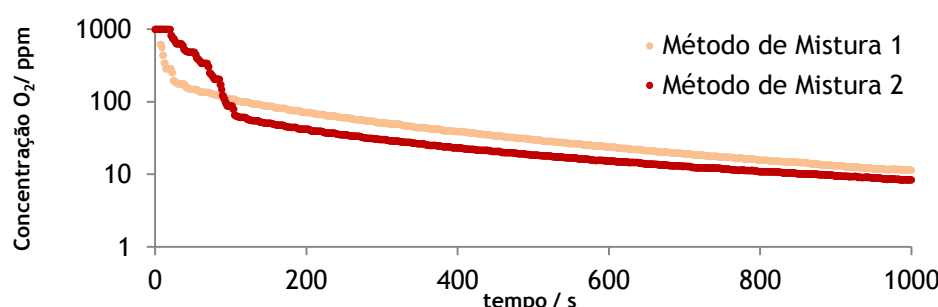


Gráfico 6: Histórias de concentração de  $O_2$  à saída para diferentes misturadores estáticos

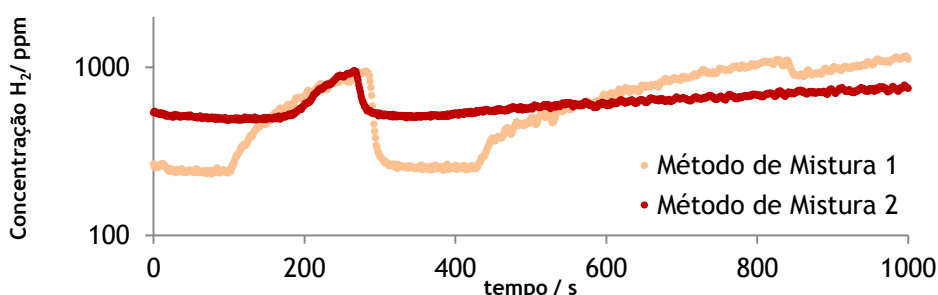


Gráfico 7: Histórias de concentração de  $H_2$  residual à saída para diferentes misturadores estáticos

Ainda que a conversão de  $O_2$  no caso do método 1 se dê de forma mais pronta, não é aquele que apresenta a maior conversão quando se atinge o estado estacionário. Por outro lado, ao utilizar-se o método 2 para aumentar a turbulência do fluido e, desta forma, melhorar a mistura gasosa conseguiu-se atingir níveis mais baixos de  $O_2$  à saída. No que diz respeito ao teor de  $H_2$  presente na corrente de saída, ambos os métodos encontram resultados próximos.

No caso da mistura de gases não é possível apontar um método mais eficiente. Ao utilizar-se os diferentes métodos de mistura antes do reator dá-se uma alteração do escoamento. Assumindo um caudal constante, esta alteração no escoamento pode ser traduzida por um aumento do número de *Reynolds* ( $Re$ ), equação (3.4), associado ao aumento

do diâmetro da tubagem ou à velocidade média do fluido. O regime turbulento, correspondente a  $Re > 4000$ , favorece a mistura dos componentes<sup>[48]</sup>:

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} \quad (3.4)$$

onde  $\rho$  representa a massa específica do fluido,  $v$  a velocidade média do escoamento,  $D$  o diâmetro da tubagem e  $\mu$  a viscosidade dinâmica do fluido<sup>[48]</sup>. Existem certos aspetos negativos associados à homogeneização de misturas de gases, pelo que neste caso o aumento de turbulência deve ser atingido sem um aumento significativo da perda de carga, nem introdução de substâncias que contaminem a corrente processual.

### 3.1.3 Seleção do modo de operação do reator

Para a comparação dos diferentes tipos de funcionamento do reator utilizaram-se os resultados dos testes 4 e 5 que se apresentam nos Gráfico 8, Gráfico 9 e Gráfico 10:

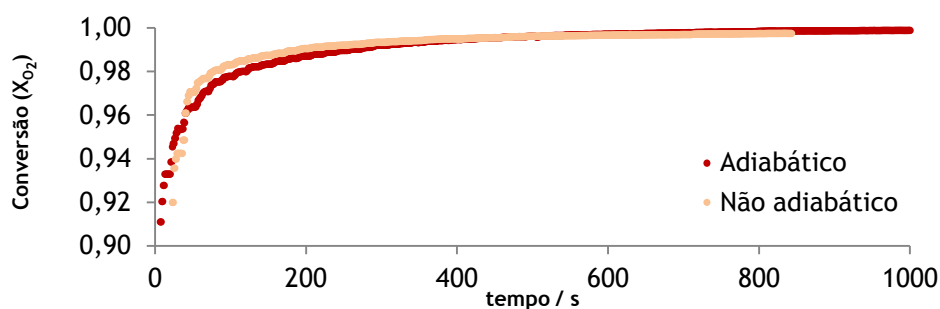


Gráfico 8: Histórias de conversão de  $O_2$  para diferentes funcionamentos do reator

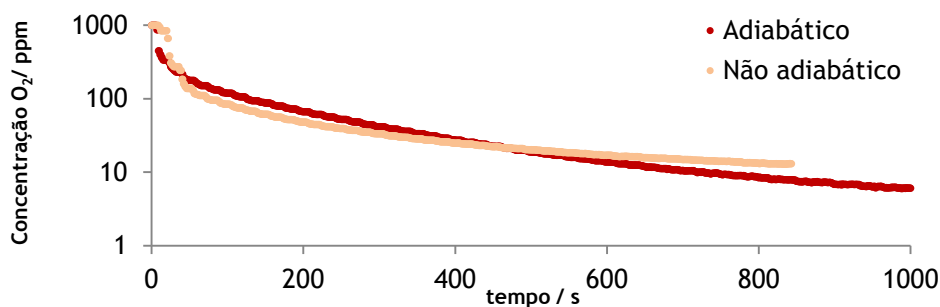


Gráfico 9: Histórias de concentração de  $O_2$  à saída para diferentes funcionamentos do reator

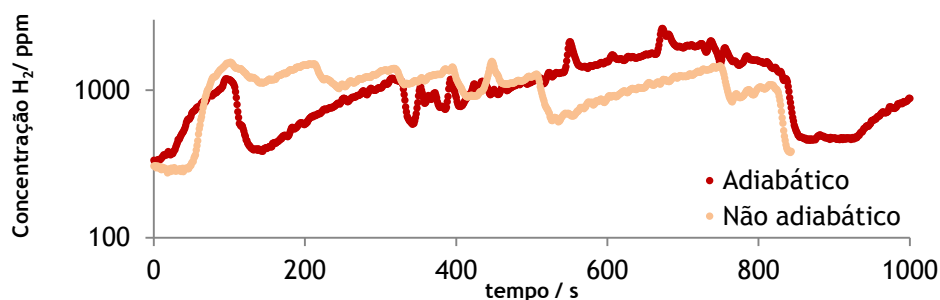


Gráfico 10: Histórias de concentração de  $H_2$  residual à saída para diferentes funcionamentos do reator



Depois de analisar os gráficos anteriores conclui-se que a operação do reator em modo adiabático favorece a cinética da reação, já que a conversão de  $O_2$  atinge valores superiores àqueles que são obtidos quando o reator opera de forma não adiabática. Em relação ao  $O_2$  presente na corrente de saída, o reator adiabático atinge o patamar desejado, enquanto que no outro caso fica pelo limite dos 10 ppm. O teor de  $H_2$  presente na corrente de saída é semelhante nos dois casos, sendo que regra geral não ultrapassa o limite imposto pelo cliente ( $H_2 < 1000$  ppm).

Para operar o reator em modo adiabático efetuou-se um isolamento utilizando um material pouco condutor de calor. Deste modo as perdas, por dissipação de energia, junto à parede exterior do reator, foram diminuídas o que leva a um aumento da temperatura no interior do mesmo. A cinética da reação *DeOxo* melhora com o aumento da temperatura, já que a constante cinética da reação depende da temperatura segundo uma correlação do tipo de *Arrhenius*, como podemos ver na equação (3.5)<sup>[33, 49]</sup>:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.5)$$

onde  $k$  é a constante cinética da reação,  $k_0$  a constante pré-exponencial,  $E_a$  a energia de ativação da reação,  $R$  a constante dos gases perfeitos e  $T$  a temperatura da reação<sup>[49]</sup>. Uma vez que estamos perante uma combustão, a reação é irreversível, pelo que o aumento de temperatura apenas favorece o consumo de  $O_2$ .

Após os ensaios realizados, pode ainda concluir-se que existe um intervalo de tempo até que a reação *DeOxo* atinja o estado estacionário. Tal não era expectável, uma vez que se introduz um caudal constante de  $N_2$  e  $H_2$  no sistema. O tempo necessário até ser atingido o estado estacionário está essencialmente relacionado com o estabelecimento dos perfis estacionários de temperatura. Dado que a reação é exotérmica, a velocidade da reação aumenta até se atingir o estado estacionário.

### 3.2 Simulação do sistema reacional

Para que haja uma melhor compreensão do sistema reacional de formação de  $H_2O$  em catalisador de Pd simulou-se, no *software Aspen Plus V8.6*, a reação catalisada no reator projetado. Para tal, foi necessário encontrar um modelo que reproduzisse, se não de forma fidedigna, o mais próximo possível, o ambiente reacional do reator. Uma investigação levada a cabo por G. Neto, em 1991, definiu um estudo em que a envolvência reacional é de certa forma próxima daquela do presente estudo. O comparativo entre ambientes reacionais encontra-se destacado na Tabela 3<sup>[33]</sup>:

**Tabela 3:** Comparação entre as condições de operação do reator no trabalho de G. Neto e neste estudo

Caso	Catalisador					Temperatura (°C)	Pressão (bar)
	Paládio (% (m/m))	Forma	Suporte	Densidade <i>bulk</i> (kg·m <sup>-3</sup> )	Dimensões (m)		
<b>G. Neto</b>	0,5	<i>Pellet</i>	γ-alumina	650	6×10 <sup>-3</sup> (d <sup>1</sup> ) 4×10 <sup>-3</sup> (h <sup>1</sup> )	80 - 110	6,3
<b>Presente estudo</b>	0,2	Esférica	γ-alumina	900	Catalisador B	20 - 100	7,5

<sup>1</sup>d - diâmetro do *pellet*; h - altura do *pellet*

Para caracterizar o problema na aplicação informática de simulação é necessário especificar os componentes que estarão presentes à entrada, assim como os formados na reação e que se encontram na corrente de saída. Neste caso introduziram-se os componentes N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

De seguida procedeu-se à escolha do método de propriedades<sup>1</sup> e do modelo termodinâmico segundo o qual o *Aspen* realiza os cálculos e análises termodinâmicas de misturas binárias, deste modo, selecionou-se o modelo termodinâmico de *Peng-Robinson* que utiliza a equação de estado cúbica padrão de *Peng-Robinson* para as propriedades termodinâmicas. Este modelo adequa-se para o sistema gasoso em estudo, já que é sugerido pela *AspenTech* para simulação de processamento de gases a pressões e temperaturas altas e sistemas com misturas de componentes não-polares, ou razoavelmente polares, como hidrocarbonetos ou gases leves como o CO<sub>2</sub> ou o H<sub>2</sub>. Por outro lado, utilizou-se um método de propriedades para processamento gasoso, pois é aquele que mais se adequa para separações gasosas<sup>[50]</sup>. A análise termodinâmica realizada pelo *software* foi concluída normalmente sem que a interação entre componentes fosse crítica neste sistema.

Depois de corrida a análise de propriedades termodinâmicas, construiu-se o modelo processual desejado no ambiente de simulação. Para o caso em estudo recorreu-se a um bloco *mixer* e a um reator do tipo *RPlug*. As correntes de entrada do processo consistiram na corrente de N<sub>2</sub>, proveniente do PSA N1200 presente no cliente, e de H<sub>2</sub> proveniente do gerador instalado na unidade *DeOxo*. A caracterização de correntes é apresentada na Tabela 4:

<sup>1</sup> Método de propriedades: coleção de cálculos de propriedades termodinâmicas (fugacidades, entalpias, entropias, *etc.*) e de transporte (viscosidade, coeficiente de difusão, condutividade térmica, *etc.*) dos componentes efetuada pelo *Aspen Plus* antes de se iniciar o ambiente de simulação.

Tabela 4: Caracterização de correntes introduzidas no *software* de simulação

	Caudal (m <sup>3</sup> N·h <sup>-1</sup> )	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	x <sub>N2</sub>	x <sub>O2</sub>	x <sub>Ar</sub>	x <sub>CO2</sub>	x <sub>H2</sub>	x <sub>H2O</sub>
N <sub>2</sub>	85	7,5	20	0,9820	0,0050	0,0128	0,0002	---	---
H <sub>2</sub>	0,94	7,5	20	---	---	---	---	0,9999	0,0001

Estas correntes confluem numa câmara de homogeneização (*mixer*) que mistura matéria, trabalho ou calor das correntes que lhe são admitidas. Neste caso utilizou-se um *mixer* de matéria sem operação tipo *flash*, assumindo-se uma mistura ideal de componentes.

Em seguida, no ambiente de simulação, projetou-se o reator *RPlug*, um modelo rigoroso para reatores de fluxo pistão. Neste modelo é assumida uma mistura perfeita na direção radial do escoamento e que nenhuma mistura ocorre na direção axial. Este modelo permite prever reatores de uma, duas ou três fases. Do mesmo modo, é possível modelar reatores envolvidos por fluidos térmicos em co- ou contracorrente. O modelo *RPlug* permite adicionar reações cinéticas, incluindo reações envolvendo fase sólida. Deve ser conhecida a cinética das reações em causa e estas ser inseridas no *Aspen* através de modelos reacionais ou sub-rotinas *Fortran* definidas pelo utilizador<sup>[50]</sup>. Do reator sai a corrente de produto e, desta forma conclui-se o diagrama processual.

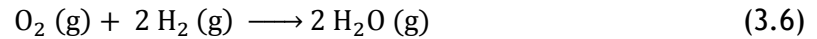
Dentro da secção *RPlug* é necessário caracterizar vários aspetos. Inicialmente procedeu-se à introdução das condições de operação do reator em *Specifications*. Apesar de se saber que o reator adiabático é melhor do que o não adiabático, pelos testes experimentais realizados, foram simuladas ambas as condições de modo a verificar a diferença entre os resultados para o reator em escala 1:1. Nos diferentes casos seleciona-se:

- *Adiabatic reactor* (reator adiabático);
- *Reactor with constant thermal fluid temperature* (reator com fluido térmico envolvente a uma temperatura constante);

no caso do reator adiabático não é necessário adicionar mais informação, visto que as trocas de calor com o exterior são inexistentes. Para o reator com fluido térmico a temperatura constante deve inserir-se os parâmetros de transferência de calor. O coeficiente global de transferência de calor ( $U$ ), 60 W·m<sup>-2</sup>·°C<sup>-1</sup>, e a temperatura do fluido, são necessários no caso da simulação da convecção natural do ar em torno de uma coluna de aço inoxidável<sup>[51]</sup>.

Passando para a aba seguinte, *Configuration*, caracterizou-se geometricamente o reator, a sua elevação e as fases válidas no interior do mesmo. Na secção *Reactions* foi

ativada a opção sistema reativo e adicionou-se o conjunto de reações desejado. No caso em estudo a equação (3.6) é a única que ocorre no reator:

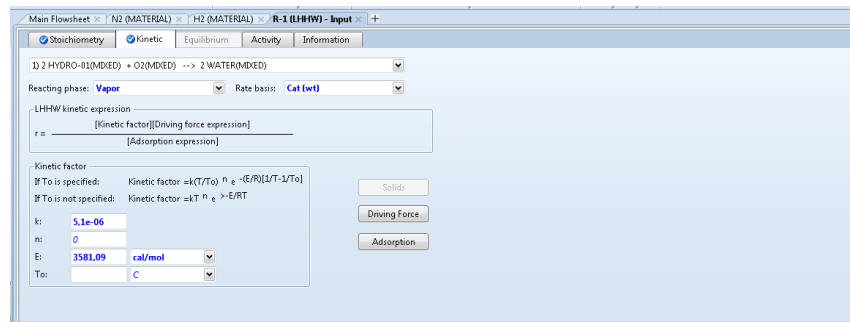


O estudo de G. Neto, selecionado para modelizar a simulação, segue o mecanismo reacional de adsorção *Langmuir-Hinshelwood*, pelo que se selecionou este tipo de cinética no *Aspen*<sup>[33]</sup>. Este é bastante utilizado em sistemas de catálise heterogênea e requer a caracterização de três termos: um fator cinético, uma expressão para a força diretriz e outra para a adsorção no catalisador, como se verifica na equação (3.7)<sup>[50]</sup>. O estudo de G. Neto conclui que a taxa de consumo de  $\text{O}_2$  é bem descrito pela equação (3.8)<sup>[33]</sup>:

$$r = \frac{[\text{Fator cinético}] [\text{Expressão da força diretriz}]}{[\text{Expressão para adsorção}]} \quad (3.7)$$

$$r_{\text{O}_2} = \frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{\left(1 + (K_3 P_{\text{H}_2})^{1/2} + K_6 P_{\text{H}_2\text{O}}\right)} \quad (3.8)$$

Depois de se introduzir a reação química, os coeficientes estequiométricos e o tipo de cinética na aba *Stoichiometry*, é necessário completar a informação referente a cada um dos termos na aba *Kinetic*, conforme se encontra ilustrado na Figura 14:



**Figura 14:** Dados referentes à modelação da reação *DeOxo* introduzidos no *software Aspen Plus*

Para caracterizar a reação é necessário indicar o estado físico dos reagentes, neste caso gasoso, e a base de cálculo para a velocidade da reação, por massa de catalisador. O fator cinético é do tipo correlação de *Arrhenius*, onde se pode incluir a temperatura de referência conforme a equação (3.9)<sup>[33]</sup>. Na bibliografia utilizada a constante reacional  $k_1$  é traduzida pela equação (3.10)<sup>[33]</sup>:

$$\text{Fator cinético} = k_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^n \exp\left(-\frac{E}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]\right) \quad (3.9)$$

$$k_1 = 142,24 \times \exp\left(-\frac{3581,09}{RT}\right) \left(\frac{\text{NiO}_2 \text{ reag.}}{\text{g.cat.min.atm}}\right) \quad (3.10)$$

onde  $k_0$  é o fator pré-exponencial,  $T$  e  $T_0$  são a temperatura absoluta e de referência, respetivamente,  $n$  o expoente da temperatura,  $E$  a energia de ativação e  $R$  a constante de

gases perfeitos<sup>[50]</sup>. Relativamente à força diretriz utilizou-se a pressão parcial como base de cálculo para a concentração das espécies no sistema. O *Aspen* assume a força diretriz como a diferença entre as constantes reacionais, do sentido direto e inverso, multiplicadas pela concentração dos componentes do sistema, tal como na equação (3.11):

$$\text{Força diretriz} = k_1 \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} - k_2 \prod_{j=1}^N C_j^{\beta_j} \quad (3.11)$$

onde  $k_1$  e  $k_2$  são constantes reacionais no sentido direto e inverso, respetivamente, multiplicadas pela concentração  $C_i$  e  $C_j$ , elevadas ao respetivo expoente  $\alpha_i$  e  $\beta_j$ , dos respetivos  $N$  componentes do sistema<sup>[50]</sup>. Segundo a literatura, a força diretriz da reação é apenas proporcional à pressão parcial de  $O_2$  no sistema<sup>[33]</sup>. Completaram-se então os respetivos expoentes para cada termo: nulo para  $H_2$  e  $H_2O$  e unitário para  $O_2$ . As constantes  $k_1$  e  $k_2$  podem ser razões de constantes cinéticas e por isso variar com a temperatura<sup>[50]</sup>. Estas relações foram introduzidas no *software* segundo a expressão da equação (3.12)<sup>[50]</sup>:

$$\ln(k) = A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT \quad (3.12)$$

Definiram-se os coeficiente  $A = B = C = D = 0$  para o termo da reação direta, uma vez que a constante  $k_1$  para o estudo em causa é unitária<sup>[33]</sup>. Para o termo da reação inversa inseriu-se um valor negativo elevado para  $A$  e os restantes coeficientes ( $B, C$  e  $D$ ) nulos, já que se pode afirmar que a reação é irreversível, por se tratar de uma combustão. Desta forma  $k_2 \approx 0$ , o que se encontra de acordo com a literatura<sup>[33]</sup>. Por fim, abriu-se a caixa de diálogo da expressão de adsorção introduzindo-se o expoente unitário da expressão global, assim como os expoentes relativos às espécies que competem na adsorção. As constantes de adsorção introduzem-se segundo a equação (3.13):

$$\text{Termo de adsorção} = \left[ \sum_{i=1}^M K_i \left( \prod_{j=1}^N C_j^{nu_j} \right) \right]^m \quad (3.13)$$

onde se somam as constantes de adsorção  $K_i$  dos  $M$  termos, multiplicadas pela concentração  $C_j$  dos  $N$  componentes do sistema elevado ao respetivo expoente  $nu$ . O termo de adsorção possui um expoente global  $m$ . Segundo o estudo de G. Neto o expoente global é 1, uma vez que a adsorção não dissociativa de  $O_2$  é a etapa controlante da reação<sup>[33]</sup>. Existem três termos adsorptivos, um com expoente nulo para todas as espécies, outro com expoente 0,5 para o  $H_2$ , indicando adsorção dissociativa, e um terceiro com expoente unitário para  $H_2O$ , de acordo com a equação (3.8)<sup>[33]</sup>. A literatura indica que as constantes de equilíbrio de adsorção são do tipo da expressão de *Van't Hoff*, como a equação (3.14), e que  $K_3$  e  $K_6$ , presentes na equação (3.8), são caracterizadas segundo as equações (3.15) e (3.16)<sup>[33]</sup>:

$$K_{\text{adsorção}} = K_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) (\text{atm}^{-1}) \quad (3.14)$$

$$K_3 = 1,2268 \exp\left(\frac{3027,78}{RT}\right) (\text{atm}^{-1}) \quad (3.15)$$

$$K_6 = 7,906 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{11104,93}{RT}\right) (\text{atm}^{-1}) \quad (3.16)$$

onde  $K_0$  é o fator pré-exponencial,  $Q$  o calor de adsorção da espécie no catalisador,  $R$  a constante dos gases perfeitos e  $T$  a temperatura absoluta. Do mesmo modo, as constantes de equilíbrio de adsorção são dependentes da temperatura do sistema, pelo que são introduzidas na aplicação informática segundo a expressão logarítmica da equação (3.17):

$$\ln(K_{\text{adsorção}}) = A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT \quad (3.17)$$

Para este caso aplicou-se o logaritmo a cada constante de equilíbrio de adsorção,  $K_3$  e  $K_6$ , obtendo-se  $A = \ln(K_0)$  e  $B = \frac{Q}{R}$ . Para se obter o valor unitário da expressão de adsorção, de acordo com a equação (3.8), proveniente do balanço de centros ativos total do catalisador, introduziu-se um terceiro termo com  $A = B = C = D = 0$ .

No trabalho de G. Neto, de 1991, foi efetuada uma diluição do leito catalítico com material inerte, de forma a serem obtidas condições isotérmicas ao longo da coluna, e assim se excluírem possíveis alterações da cinética da reação. Para além disso, o catalisador industrial utilizado (RO - 21 da BASF) tem uma forma e dimensão diferentes das do catalisador escolhido pela *Sysadvance*, pelo que o fenómeno adsortivo será distinto em ambas as situações. Tendo em conta estes fatores, utilizou-se um critério de compensação em relação às constantes cinética e de equilíbrio de adsorção, de modo a tornar a simulação mais realista. No Anexo 3 encontra-se com mais pormenor o trabalho desenvolvido por G. Neto. Um resumo com os valores das constantes, depois do tratamento dimensional das unidades, de acordo com o requerido pelo *software Aspen*, encontra-se na Tabela 5:

**Tabela 5:** Valores inseridos no *Aspen Plus V8.6* de acordo com as unidades requeridas

$k_1$ $\left(\frac{\text{kgmolO}_2}{\text{kgcat} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}\right)$	$E_a$ $\left(\frac{\text{cal}}{\text{mol}}\right)$	$K_3$ $(\text{Pa}^{-1})$	$A_3$	$\frac{B_3}{T}$	$K_6$ $(\text{Pa}^{-1})$	$A_6$	$\frac{B_6}{T}$	Expoente adsorção		
								$P_{\text{O}_2}$	$P_{\text{H}_2}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}$
$5,1 \times 10^{-6}$	3581	$2,4 \times 10^{-5}$	-10,63	1522	$1,6 \times 10^{-10}$	-22,58	5580	0	0,5	1

Voltando à problematização do reator *DeOxo*, segue-se para a aba *Pressure* onde se indica a pressão da corrente de entrada. É possível especificar a queda de pressão do fluido térmico e do fluido no interior do reator, utilizando uma sub-rotina *Fortran* ou uma correlação para calcular o  $\Delta P$ . Selecionou-se a correlação de *Ergun* e estimou-se a rugosidade da parede do reator em  $1,5 \times 10^{-5}$  m por esta ser em aço inoxidável<sup>[48]</sup>. Por fim indicou-se o catalisador presente no interior da coluna do reator *DeOxo* na secção *Catalyst*. Neste caso

estimou-se a quantidade de enchimento catalítico utilizando a densidade *bulk* do catalisador e o volume do reator. A porosidade do leito catalítico ( $\epsilon_b$ ) foi avaliada em 0,4 por ser aquela que normalmente se verifica num empacotamento, segundo a literatura<sup>[52]</sup>. Complementou-se a informação do catalisador com a geometria da partícula, indicando-se o diâmetro e o fator de forma - para uma esfera esse fator é unitário.

Depois de toda a informação ser introduzida no *software Aspen Plus V8.6* foram corridas simulações e obtiveram-se os perfis de composição, temperatura e pressão. Os Gráfico 11, Gráfico 12 e Gráfico 13 dizem respeito ao reator operado em modo não adiabático e no Anexo 4 encontram-se os perfis para o reator simulado para isolamento térmico.

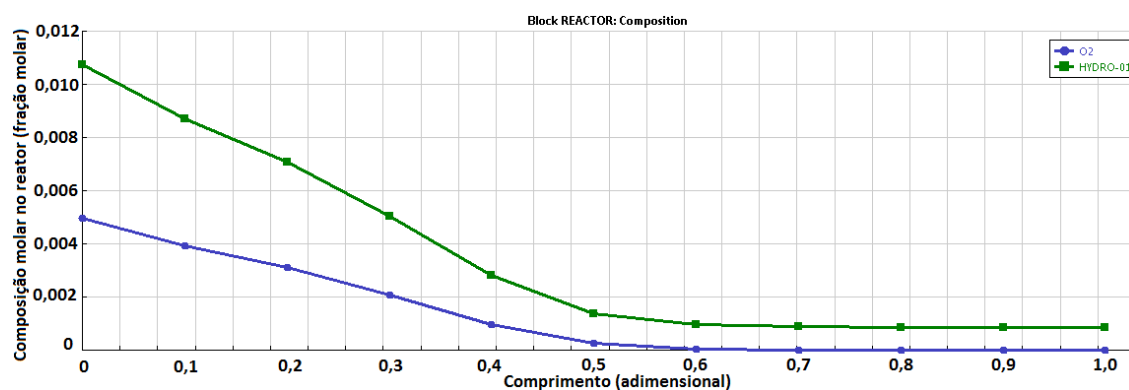


Gráfico 11: Perfis de composições molares de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> ao longo do reator *DeOxo* sem isolamento

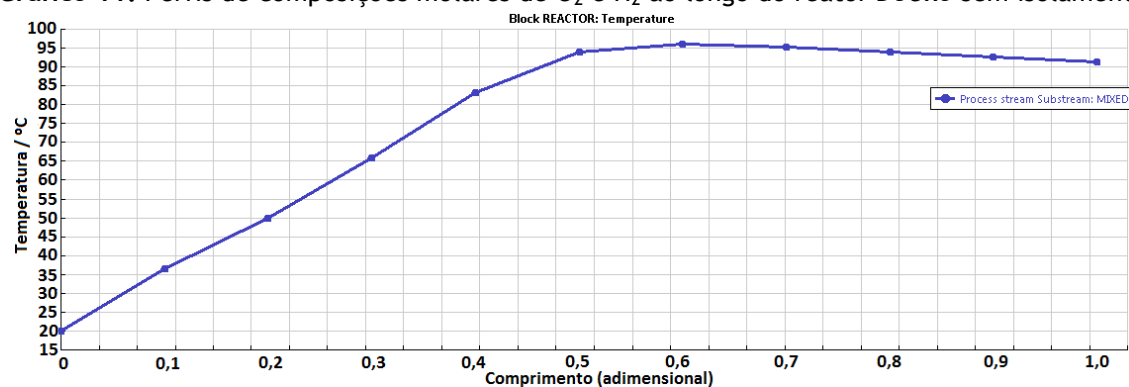


Gráfico 12: Perfil de temperatura ao longo do reator *DeOxo* com perda de calor por convecção natural

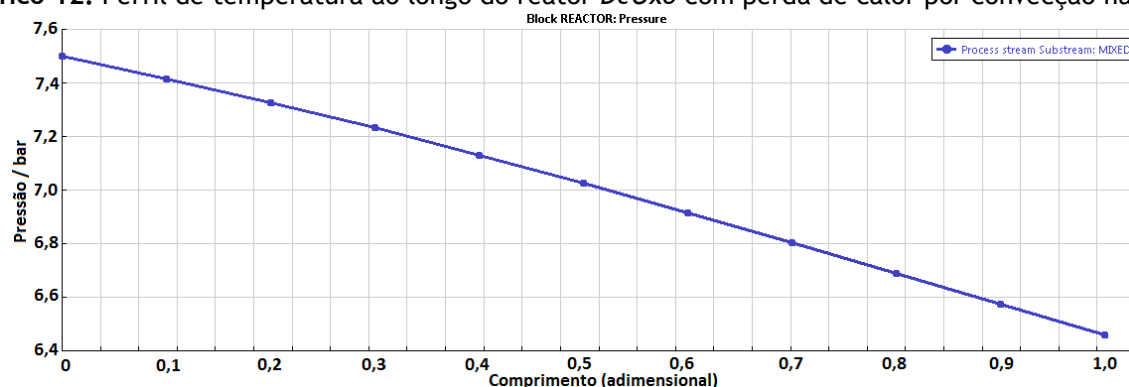


Gráfico 13: Perfil de pressão ao longo do reator *DeOxo* com perda de calor por convecção natural

De forma a termos uma melhor noção das diferenças de desempenho entre os diferentes modos de operação do reator *DeOxo*, encontra-se na Tabela 6 um resumo comparativo entre os resultados obtidos na simulação:

**Tabela 6:** Comparação entre pressão, temperatura, frações volumétricas das correntes processuais de saída do reator e quantidade de leito utilizado na remoção de  $O_2$  para os dois ambientes de simulação

Isolamento do reator	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	$x_{N_2}$ (%)	$x_{O_2}$ (ppm)	$x_{Ar}$ (%)	$x_{CO_2}$ (ppm)	$x_{H_2}$ (ppm)	$x_{H_2O}$ (%)	Leito usado (%)
Presente	6,46	91,4	97,6	<1,00	1,27	189	833	0,99	79,4
Ausente	6,44	101,6	97,6	<1,00	1,27	189	795	1,00	69,8

Como já era expectável, os resultados obtidos para o reator isolado termicamente são melhores do que para aquele em que não existe cobertura térmica. De facto, isolando o reator, a taxa de consumo de  $O_2$  é maior, pelo que é necessário menos  $\approx 10\%$  de leito catalítico para eliminar o  $O_2$  presente na corrente de  $N_2$ . As frações volumétricas dos componentes na corrente final são semelhantes, uma vez que o leito se encontra sobredimensionado, o que faz com que em ambos os casos o  $O_2$  seja consumido na totalidade e o  $H_2$  residual seja aquele que se colocou em excesso, aproximadamente  $10\%$  a mais, de acordo com a literatura<sup>[46]</sup>. A concentração da água à saída será o dobro daquela que existe de contaminação de  $O_2$  na corrente de entrada, devido à estequiometria da reação. Por outro lado, como o leito se encontra sobredimensionado, a reação deixa de ocorrer antes do final do reator, o que leva a que a temperatura no reator não operado adiabaticamente comece a decrescer e seja menor à saída do que no caso adiabático. A queda de pressão foi estimada em ambos os reatores próxima de 1 bar, pelo que o modo de operação não afeta a pressão no interior da coluna. É importante referir que esta diferença de pressões engloba dois efeitos: a queda de pressão inerente à passagem através do leito e a diminuição do número de moles de gás, devido à estequiometria da reação. Assim, a perda de carga no leito reacional está associada à obtenção de uma boa distribuição do caudal de alimentação, tal como à diminuição do caudal molar em função da profundidade do leito.

Os resultados obtidos correspondem a dois ambientes ideais, um em que não existe troca de calor com o meio externo, algo impossível por muito bom que seja o isolamento do reator; e outro em que foi simulado um cenário de convecção natural, todavia o reator real na unidade *DeOxo* revestiu-se com lã de cerâmica, o que melhora o desempenho em relação a um reator simulado sem isolamento. De notar que, se à escala laboratorial a redução das perdas de calor melhora a reação, então o reator real da unidade industrial *DeOxo* será ainda mais eficiente nesse aspeto. Tal, deve-se ao facto da razão entre a área de troca de calor



com o exterior e o volume do reator, onde se dá a reação e se gera calor, ser menor e, por conseguinte, mais favorável na escala industrial. De facto, para um reator com um volume maior, é dissipada menos energia para o exterior por unidade de área de transferência. Tal, deve-se à diminuição da área específica<sup>2</sup> do reator com o aumento do diâmetro. Deste modo, retém-se mais calor, o que leva a um aumento da temperatura interna do reator. Como já referido, o reator encontra-se dimensionado por excesso e, apesar de significar um investimento extra, é uma forma de precaver possíveis aumentos no caudal e/ou na contaminação de O<sub>2</sub> da corrente que o cliente deseja tratar. Para além disso, o catalisador perde atividade catalítica ao longo do tempo; por exemplo, catalisadores de Pd para a hidrogenação do acetileno têm um tempo de vida de 10 anos<sup>[53]</sup>. Desta forma, garante-se a longevidade do funcionamento correto da unidade *DeOxo*. Outro fator importante relaciona-se com a distribuição de gases, uma vez que este modelo foi simulado com o bloco *mixer*, que assume uma mistura perfeita de correntes, o que na prática é difícil. De referir, também, que o modelo *RPlug* do *Aspen* pressupõe um fluxo pistão no interior do reator, o que não se traduz na realidade, podendo existir, por exemplo, caminhos preferenciais devido a má distribuição à entrada do reator ou dispersão axial causada pela turbulência do fluido.

### 3.3 Simulação do sistema de permuta de calor

Em relação ao permutador, colocado à saída do reator, a sua função é de arrefecer a corrente proveniente do reator. O produto, ainda por secar, prevê-se que saia próximo dos 100 °C da coluna, contudo o sistema de secagem obtém um desempenho ótimo se a sua corrente de entrada se encontrar abaixo de 35 °C. Desta forma, projetou-se um equipamento que reduzisse a temperatura da corrente de N<sub>2</sub> de elevada pureza, de 100 °C para 20 °C, por contacto com água fria proveniente da rede interna do cliente.

Planeou-se utilizar um permutador de placas por se obterem elevadas áreas de transferência de calor num reduzido volume. Este tipo de permutador, genericamente apresenta uma densidade de área específica na ordem dos 6000 m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup> utilizando-se em sistemas de baixa pressão e podendo suportar temperaturas até 700 °C. No entanto, o facto da secção para a passagem de fluido ser estreita, torna o permutador de placas suscetível à acumulação de sujidade, limitando o seu uso a fluidos como ar, água, hidrocarbonetos de cadeia leve e refrigerantes<sup>[54]</sup>. As vantagens da utilização de um permutador deste tipo

---

<sup>2</sup> Área específica: razão entre o volume e a área superficial do reator. Enquanto que o volume é proporcional ao cubo do diâmetro do reator,  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ , a área superficial é proporcional ao quadrado do diâmetro do reator,  $A_s = 4\pi r^2$ , pelo que ao aumentar-se este último é aumentada esta razão e, por conseguinte, a área específica.

prendem-se com o seu desempenho superior, por comparação com outros tipos de permutadores, devido à sua extensa área de transferência de calor, o que lhe permite atingir eficiências térmicas na ordem de 95 %. O permutador de placas pode, ainda, alcançar diferenças de temperatura de 1 °C, entre correntes na mesma fase, e de 3 °C, para correntes multifásicas. No caso presente, multifásico, a diferença mínima deverá ser de 3 °C. É possível utilizar-se estes equipamentos para permutar calor entre diferentes correntes de um mesmo processo, pois estas não entram em contacto físico. É, no entanto, necessário ter em conta que, com elevadas eficiências energéticas e uma elevada área específica, a má distribuição do caudal torna-se num fator significativo. A oscilação de caudais pode, por isso, criar problemas<sup>[54]</sup>.

Para projetar de forma detalhada esta peça de equipamento recorreu-se ao *Aspen Exchanger Design and Rating* v8.4. Este *software* baseia-se nas equações clássicas de conservação de energia, de balanços energéticos às correntes em contacto, e de resistência à transferência de calor. Durante o processo de transferência de calor, a energia calorífica é conservada na globalidade do sistema de permuta de calor, independentemente do tipo de equipamento, conforme a equação (3.18). Realizando o balanço à transferência de calor entre fluidos em contacto, o calor transferido do lado do fluido quente será igual àquele recebido pelo fluido frio, como na equação (3.19), sendo que, o máximo de calor transferido num sistema de permuta de calor, equação (3.20), diz respeito à força diretriz máxima existente no permutador de calor, correspondente à amplitude térmica entre as correntes fria e quente à entrada do equipamento. Existem também resistências inerentes ao processo de transferência de calor num permutador que dependem das capacidades térmicas dos fluidos em contacto, da possível acumulação de incrustações próximo da parede onde os fluidos estão em contacto e do material da própria parede. A resistência global toma a designação de coeficiente global de transferência de calor, indicado na equação (3.21)<sup>[55]</sup>:

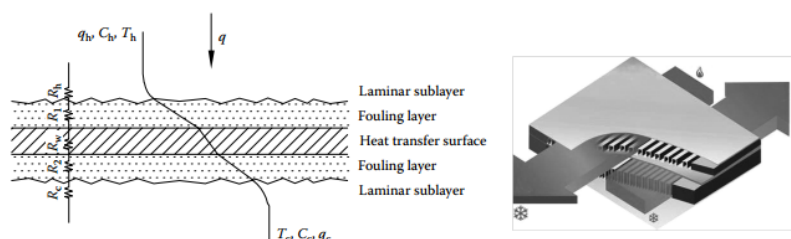
$$mc_{p,h}(T_{h,i} - T_{h,o}) = mc_{p,c}(T_{c,o} - T_{c,i}) \quad (3.18)$$

$$q = C_{p,h}(T_{h,i} - T_{h,o}) = C_{p,c}(T_{c,o} - T_{c,i}) \quad (3.19)$$

$$q_{\max} = C_{\min}(T_{h,i} - T_{c,i}) \quad (3.20)$$

$$\frac{1}{UA} = \frac{1}{(\eta_o hA)_h} + \frac{R_{f,h}}{(\eta_o A)_h} + R_w + \frac{1}{(\eta_o hA)_c} + \frac{R_{f,c}}{(\eta_o A)_c} \quad (3.21)$$

onde  $c_p$  representa a capacidade calorífica específica,  $C_p$  a capacidade calorífica,  $UA$  o coeficiente global de transferência de calor,  $\eta_o$  a eficiência global de transferência de calor superficial,  $h$  o coeficiente de transferência de calor,  $A$  a área de transferência de calor e  $R$  as resistências à transferência de calor, estas últimas esquematizadas na Figura 15<sup>[54]</sup>:



**Figura 15:** Esquema de resistências à transferência de calor na parede de um permutador genérico e de passagem em contracorrente num permutador de placas com alhetas

O *software* da *AspenTech* modeliza os problemas consoante o tipo de permutador, ou seja, neste caso como é utilizado um permutador do tipo de placas, abre-se a aba referente a *Aspen Plate Exchanger*. Consoante a finalidade do problema pode seleccionar-se o modo de cálculo: *design* ou avaliação do permutador (neste caso usou-se *design*). Em seguida nomeiam-se as correntes quente e fria, na secção *Process Data*, e inserem-se os dados conhecidos: caudal, temperatura de entrada e de saída, fração de vapor, pressão de operação, etc.. Podem detalhar-se as composições mássicas ou molares das correntes, a geometria e os materiais de construção para o permutador, bem como os métodos e correlações para análise térmica, nas respetivas abas *Physical Property Data*, *Exchanger Geometry Program Options* e *Methods/Correlations*<sup>[55]</sup>.

Foram introduzidos os respetivos dados das correntes quente e fria: caudais mássicos, temperatura, pressão e composição mássica, como se indica na Tabela 7:

**Tabela 7:** Caracterização das correntes em contacto térmico no permutador de calor

Corrente	Caudal (kg·h <sup>-1</sup> )	Temperatura de entrada (°C)	Temperatura de saída (°C)	Pressão (bar)	$\Delta P$ (bar)	x <sub>H<sub>2</sub></sub> (%)	x <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (%)
Gás quente	120	80	17	7,0	0,1	99,36	0,64
Líquido frio	---	14	15	1,3	0,2	0	100

A maior resistência à transferência de calor situa-se do lado do fluido quente (N<sub>2</sub>), uma vez que este se encontra no estado gasoso, por oposição ao fluido frio (H<sub>2</sub>O). O elevado coeficiente de transferência de calor do lado gasoso (7131,5 W·m<sup>-2</sup>·°C<sup>-1</sup>) permite um arrefecimento rápido deste, enquanto que o baixo coeficiente de transferência de calor, associado à corrente de água fria (465 W·m<sup>-2</sup>·°C<sup>-1</sup>), obriga à utilização de um caudal elevado desta, obtendo-se assim a permuta desejada sem um aquecimento excessivo da água fria da rede interna do cliente. Uma possível acumulação de sujidade do permutador não afeta o processo de transferência de calor. Uma vez que os tamanhos dos permutadores se encontram padronizados, teve de ser escolhido qual o modelo capaz de fazer a troca de calor desejada, tendo em conta que um sobredimensionamento exagerado não é desejável, visto existir necessidade de poupança económica e espacial. Na Figura 16 encontra-se o permutador

sugerido pelo fornecedor, de acordo com os requisitos calculados, anteriormente, no dimensionamento e no Anexo 5 apresentam-se, com detalhe, os resultados do permutador simulado pelo *Aspen*.

Tendo em conta que a utilização do *software Aspen Exchanger Design and Rating* tem um sentido puramente informativo acerca do calor necessário trocar, caudal e temperatura de saída do fluido frio, queda de pressão e dimensionamento aproximado, e uma vez que na maioria destes pontos a análise é convergente entre o *software* e o fabricante, optou-se pela aquisição deste modelo de permutador.



**Figura 16:** Permutador de placas da unidade DeOxo

### 3.4 Dimensionamento do equipamento de secagem

À saída do permutador, a corrente de  $N_2$  já se encontra a uma temperatura própria para entrar no processo de secagem. De facto, a corrente encontra-se com menor PDP a uma humidade relativa de 100 %, depois de ter sido condensada, aproximadamente, 72 % da água no permutador e ter sido retirada através de uma purga instalada num filtro. Ainda assim, o PDP desta corrente é sensivelmente 17 °C, à pressão de 6 bar<sup>[56]</sup>.

O secador frigorífico opera tendo por base dois permutadores de calor e um circuito de refrigeração controlada. No primeiro, com troca de calor entre gás/gás, a corrente de gás de entrada é pré-arrefecida, em contracorrente, pela corrente de gás de saída. Isto significa uma poupança na energia necessária para um pré-arrefecimento da corrente de entrada. No segundo, com troca de calor entre refrigerante/ glicol/ gás, este último é arrefecido através de um circuito com líquido refrigerante e outro com glicol até à temperatura mínima (PDP). Durante o processo de arrefecimento, a humidade presente no gás precipita na forma de condensado, que é coletado e automaticamente purgado. Finalmente, o gás é aquecido no permutador de gás/gás pela corrente quente de entrada, em contracorrente, saindo, desta forma, subsaturado. Se a temperatura do gás de entrada não descer abaixo do PDP, não se forma condensado. Quando em operação parcial, e por forma a prevenir o congelamento do líquido refrigerante do secador, a sua capacidade de arrefecimento é controlada. Para a gama selecionada, um *bypass* de gás quente é utilizado como controlo. O calor gerado durante o processo de arrefecimento do refrigerante é libertado para o ambiente usando ventoinhas. Este secador permite obter à saída uma corrente com PDP de 3 °C à pressão atmosférica, e remover os condensados -  $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  - no próprio aparelho. Nesta secção da unidade DeOxo é removida 68 % da água ainda presente na corrente processual<sup>[56]</sup>.

Em seguida, de modo a atingir o requisito do cliente, um PDP de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  à pressão atmosférica, recorreu-se a um secador de adsorção. O princípio da adsorção húmida consiste na atração das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  para um material sólido higroscópico (dissecante). Estamos perante um processo reversível, uma vez que, depois da regeneração do dissecante, este pode ser reutilizado. O caudal de  $\text{N}_2$  de elevada pureza entra em contato com o dissecante e este remove, e armazena, a humidade presente na corrente. Este processo de adsorção continua até o material higroscópico saturar, devido ao excesso de humidade armazenada nos seus poros. Procede-se então à fase de regeneração, quando se remove a humidade presente nos poros. Esta fase consiste na despressurização da coluna e numa purga com ar seco que vaporiza a água presente no dissecante. O vapor de água sai da coluna, por ação da corrente de gás seco introduzida, e inicia-se a fase de pressurização. De seguida, a coluna passa por uma fase de *standby*, encontrando-se pronta para iniciar a operação de secagem. Para uma operação contínua, e similarmente à tecnologia PSA, um secador de adsorção requer duas colunas a operar em ciclos alternados. Enquanto uma coluna está na fase de adsorção, a outra encontra-se na fase de purga, e vice-versa. Os tempos de ciclo variam conforme o processo, podendo ir de 5 minutos a 6 horas. O secador de adsorção garante, à saída, uma corrente saturada com um PDP inferior a  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , à pressão atmosférica. Ao descer-se o PDP até este nível, 97 % da água presente na corrente processual é removida pela purga de ar seco. Isto permite obter uma corrente final do processo com um teor de  $\text{H}_2\text{O}$  a rondar os 30 ppm<sup>[56]</sup>.

### 3.5 Seleção do gerador de $\text{H}_2$

Para a produção de  $\text{H}_2$  decidiu-se recorrer a um gerador de  $\text{H}_2$  por eletrólise da água. Esta unidade consiste em três elementos: um módulo de potência, um eletrónico e um de produção. O módulo eletrónico é o elemento núcleo deste equipamento, uma vez que permite a produção de  $\text{H}_2$  puro (e de  $\text{O}_2$  como produto secundário) com várias aplicações, desde células de combustível, fonte de potência ou armazenamento de energia doméstica. Este gerador possui uma membrana de permuta aniónica (AEM) que cria uma barreira física entre o  $\text{H}_2$  e o  $\text{O}_2$  evitando uma mistura explosiva entre os dois. A AEM concilia a tecnologia presente numa PEM com a segurança associada aos geradores de  $\text{H}_2$  alcalinos<sup>[57]</sup>. A AEM é impermeável a metais iónicos e deve ser operada com água desmineralizada. No módulo de produção, onde se encontra a AEM, faz-se a circulação da  $\text{H}_2\text{O}$  à pressão atmosférica no lado do ânodo, não existindo qualquer transporte de  $\text{H}_2\text{O}$  para o lado do cátodo que, portanto, permanece seco (excetuando alguns ppm de vapor de água). Desta forma, o módulo da AEM produz  $\text{H}_2$  até ao limite de pureza indicado (99,999 %), encontrando-se seco para a maior parte das aplicações a que se destina. A AEM necessita de uma solução aquosa de KOH 1 % e, como apenas é consumido  $\text{H}_2\text{O}$  no processo, apenas se deve proceder ao abastecimento desta

solução no início da produção de  $H_2$ . O reabastecimento para a produção em contínuo deste equipamento deve consistir, apenas, em água desmineralizada.

O processo de eletrólise aumenta a pressão do sistema, pelo que a pressão média obtida à saída - 30 bar - não necessita de compressão. O gerador adquirido produz  $1 \text{ m}_N^3 \cdot \text{h}^{-1}$  e consiste em dois módulos AEM que geram  $0,5 \text{ m}_N^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . Este equipamento será o que consome maior potência elétrica - 5,4 kW - e intensidade de corrente - 24 A - aquando da operação.

### 3.6 Modelação do suporte das peças de equipamento (*skid*)

Depois de projetadas todas as peças de equipamento, procedeu-se à disposição das mesmas num suporte comum (*skid*). Foram tidas em conta certas limitações espaciais impostas pelo cliente como, por exemplo, a largura do suporte ser inferior a 1,5 m e a altura do equipamento (contabilizando o *skid*) não ultrapassar 2,0 m. Foram dadas margens de  $5,0 \times 10^{-2} \text{ m}$  relativamente aos limites do *skid*, de  $10 \times 10^{-2} \text{ m}$  entre equipamentos, como reservatórios e secadores, e de  $30 \times 10^{-2} \text{ m}$  relativamente a equipamentos, como o reator, onde se atingem temperaturas até  $100^\circ \text{C}$  e o gerador de  $H_2$  que opera a alta pressão. Tendo em conta estes critérios dispuseram-se os equipamentos segundo a Figura 17 e a Figura 18:

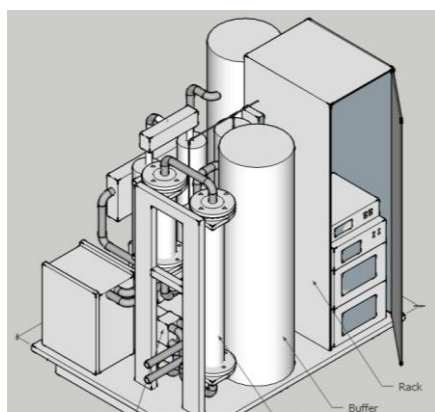


Figura 17: Vista frontal do *skid*

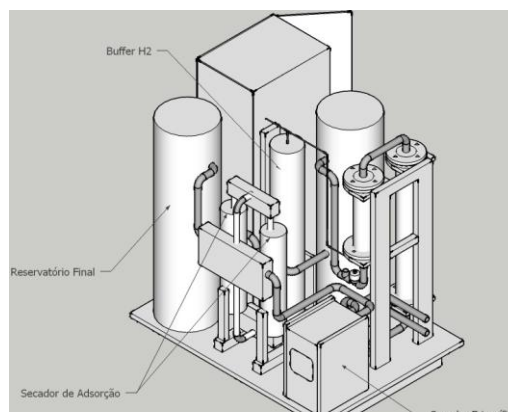


Figura 18: Vista traseira do *skid*

Como o armário para *rack* de 0,4826 m (19") possui 2,0 m de altura, decidiu-se instalar este à parte no *skid*, já no cliente. Por outro lado, como não se poderia passar dos 1,5 m de largura, construíram-se os apoios do suporte do *DeOxo* sob o seu comprimento, de forma a que o seu transporte fosse feito longitudinalmente, conforme o pormenor da Figura 19:

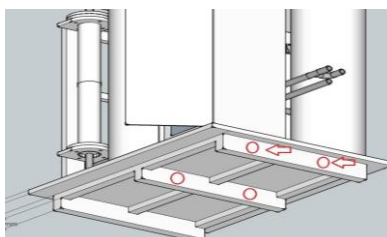


Figura 19: Pormenor da entrada dos garfos do empilhador nas vigas do suporte

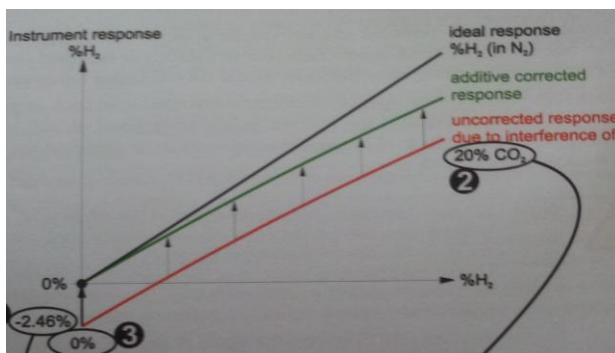
### 3.7 Definição do sistema de análise e de controlo

Como em qualquer processo, as variáveis têm de estar sujeitas a um controlo, quer para assegurar que o processo se encontra dentro das especificações previstas, quer por uma questão de segurança. Assim, foram implementados sensores de temperatura, PDP e composição, assim como indicadores de pressão ao longo do processo *DeOxo*. Os sensores permitem uma análise das variáveis medidas, ao mesmo tempo que podem transformar essa medição num sinal elétrico, que pode ser enviado para um controlador de lógica programável (PLC) e, deste modo, centralizar-se o controlo do processo.

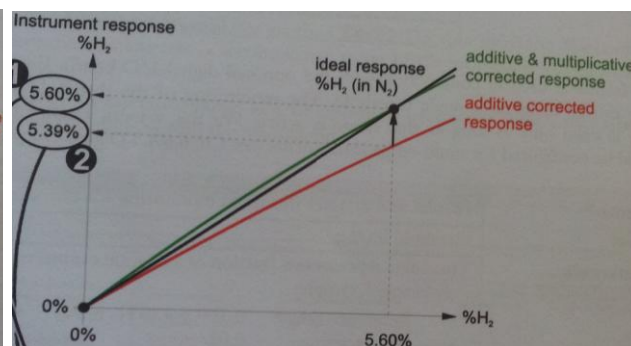


**Figura 20:** À direita o armário para rack, com elementos de análise e controlo na parte superior, e gerador de  $H_2$  na parte inferior.

Realizaram-se picagens nos reservatórios de entrada e saída de modo a recolher amostras para análise. O sistema de análise e controlo implementado nesta unidade encontra-se, juntamente com o gerador de  $H_2$ , no interior do armário para rack de 0,4826 m (19"), visível na Figura 20. O sistema de análise consiste em três analisadores de composição: um que mede o  $O_2$ , presente na corrente de entrada, na gama de [0 - 2] %; e dois na corrente de produto, um que afere o  $O_2$  numa escala de [0 - 1000] ppm e outro o  $H_2$  na gama de [0 - 5000] ppm. De referir que o analisador de  $O_2$  à saída se encontra preparado para uma leitura cruzada com  $H_2$ , já que os sensores tradicionalmente usados são afetados por leitura cruzada (*cross sensitivity*). Por seu lado, calibrou-se o analisador TCD na *Sysadvance* para compensar a presença de 10 ppm de  $O_2$ , 200 ppm de  $CO_2$  e 1,5 % de Ar na corrente de saída. Estes componentes, presentes na saída de qualquer PSA, não são processados pela unidade *DeOxo*, e alteram a leitura do TCD devido à diferença de condutividades térmicas, o que requer uma compensação de leitura, demonstrado na Figura 21 e Figura 22:



**Figura 21:** Compensação aditiva na leitura do TCD



**Figura 22:** Compensação multiplicativa do TCD

O elemento  $CO_2$  introduz um desvio linear na leitura. A diferença entre leituras pode ser obtida pela comparação entre medições para 0 % de  $H_2$  (ordenada na origem). O  $CO_2$  apresenta, ainda, um desvio na linearidade da leitura da condutividade térmica do  $H_2$ , devendo ajustar-se o declive da reta de leitura para medições com  $CO_2$ .



Existe também um sensor de temperatura RTD que mede a temperatura à saída do reator *DeOxo* numa gama de temperaturas entre [0 - 200] °C. A sonda RTD é do tipo Pt-100, ou seja, possui um elemento de platina na extremidade onde é captado o calor. A resistência associada a este elemento cria uma diferença de corrente, que varia de forma altamente previsível com a temperatura. Assim, ao fornecer-se corrente elétrica à sonda RTD, é criada uma diferença de potencial associada ao elemento de Pt, que depois será convertida num valor de temperatura. Um sensor de PDP foi colocado no reservatório de saída, medindo esta propriedade na gama de [-100 ; +20] °C, à pressão atmosférica. Existem também dois manómetros, em cada um dos reservatórios, que indicam a pressão destes equipamentos. Utilizou-se um caudalímetro, calibrado para N<sub>2</sub>, para medição do caudal volumétrico à saída do reservatório de entrada numa gama de [0 - 257,9] m<sub>N</sub><sup>3</sup>·h<sup>-1</sup> e um controlador de caudal de H<sub>2</sub> para o controlo da sua injeção na gama de [0 - 1,2] m<sub>N</sub><sup>3</sup>·h<sup>-1</sup> ([0 - 20] l<sub>N</sub>·min<sup>-1</sup>).

A medição da composição das correntes de entrada tem um papel fundamental nesta instalação. Tanto em relação ao caudalímetro, como ao sensor de O<sub>2</sub>, recorre-se às suas medições para calcular a quantidade de H<sub>2</sub> a ser introduzida no sistema, de acordo com o cálculo estequiométrico da reação. Para tal, efetuou-se uma análise de sensibilidade, em detalhe no Anexo 6, em relação à propagação de erros para se assegurarem os limites de pureza na corrente de produto. Todos os analisadores funcionam nas mesmas condições de baixas pressões e caudais para permitir uma leitura correta das composições de corrente.

O sistema de controlo da unidade industrial *DeOxo* é assegurado por um PLC onde se reúnem os vários sinais, analógicos e digitais, transmitidos pelos diferentes analisadores de temperatura, caudal, PDP e composição. Este recebe um sinal elétrico, tipicamente de 4 a 20 mA, podendo ser também de 0 a 5 V, convertendo-o num valor de medição e decidindo, segundo o código escrito pelo programador, qual a decisão a tomar. Neste aspeto, o PLC será o "cérebro" da instalação e tem o sistema de controlo a seu "cargos". O PLC e todas as entradas analógicas e digitais, bem como todo o circuito elétrico associado, encontram-se centralizados num painel. Este está localizado atrás de uma porta de *inox* onde se indicam e manipulam os diferentes parâmetros do sistema de análise e controlo. A porta que dá acesso a esse painel, encontrada na Figura 23, também permite iniciar e desligar a máquina, assim como conectar tubagem para calibração dos aparelhos de medição.



**Figura 23:** Porta de *inox* com comandos, *display* e manípulos do sistema controlo e amostragem



Um documento importante na programação é a árvore de controlo. Este é necessário para que o programador consiga escrever corretamente o código associado ao controlo do processo. Ao iniciar-se a unidade *DeOxo*, esta entra no estado de *standby*, contudo se todos os sensores/ contatos secos estiverem dentro da gama espectável, a unidade *DeOxo* entra em modo cruzeiro, onde se produz o  $N_2$  de elevada pureza, sem anomalias. No controlo de entrada verificam-se condições de pureza de  $O_2$ , o funcionamento do secador frigorífico, o caudal de  $N_2$  não purificado admitido ao processo e a temperatura no final do reator. Por outro lado, no final do processo é medida a composição de  $O_2$  e  $H_2$  da corrente de  $N_2$  de elevada pureza, assim como o PDP. Se algum destes valores estiver fora dos requisitos do cliente, então a máquina irá alterar a válvula de saída de processo para a válvula de ventilação e o produto não será admitido para a rede do cliente. A árvore de controlo é um documento muito complexo e detalhado pelo que mais pormenores não podem ser divulgados.

### 3.8 Breve estudo económico PSA/ *DeOxo*

Ao associar-se uma unidade *DeOxo* a um PSA é possível uma redução de custos, associada à redução do fator de ar necessário tratar, assim como o consumo energético do sistema de purificação. Desta forma, foi efetuada uma pequena análise entre o fator de ar e o consumo energético de um PSA e de um PSA acoplado a um *DeOxo*.

Tendo em conta o presente estudo, para um PSA da série N1200 produzir um caudal de  $85 \text{ m}_N^3 \cdot \text{h}^{-1}$  de  $N_2$  @ 99,999 %, é necessário fornecer-lhe um caudal de ar 7,5 vezes superior à entrada. Para além disso, o consumo energético de um PSA deste tipo situa-se nos  $0,88 \text{ kWh} \cdot \text{m}_N^3$ . A utilização de uma unidade *DeOxo* permite diminuir esse fator de ar, uma vez que é reduzida a gama de PSA utilizada na produção de  $N_2$  @ 99,5 % e, deste modo, para um PSA da série N50, o fator de ar é de apenas 2,55. Na utilização do *DeOxo*, o consumo energético é maioritariamente associado à geração de  $H_2$  ( $5,4 \text{ kWh} \cdot \text{m}_H^3$ ) e, desta forma, é possível afirmar-se que este utiliza 0,054 kW para tratar  $1 \text{ m}_N^3$ . Assim, somando o custo total de operação (OPEX) de um sistema PSA da série N50 com uma unidade industrial *DeOxo* obtém-se  $0,374 \text{ kWh} \cdot \text{m}_N^3$ . O resumo deste estudo é apresentado na Tabela 8.

**Tabela 8:** Comparação entre OPEX e fator de ar entre o PSA N1200 e o acoplamento do PSA N50/ *DeOxo*

Modelo	OPEX ( $\text{kWh} \cdot \text{m}_N^3$ )	Fator de ar
PSA N1200	0,880	7,55
PSA N50/ <i>DeOxo</i>	0,374	2,50

Este breve estudo da poupança do acoplamento PSA/ *DeOxo* permite concluir que se reduz 3 vezes a necessidade de compressão de ar alimentado ao sistema, assim como o OPEX diminui para mais de metade, o que significa uma poupança significativa para o cliente final.

## 4 Resultados da operação do *DeOxo* e discussão

Depois de assemblada e programada no setor de produção da *Sysadvance*, a unidade industrial *DeOxo*, conforme se verifica na Figura 24, procedeu para a fase de testes experimentais antes de ser entregue ao cliente. Foram realizados testes para verificar a resposta dinâmica, de forma a ser interpretada a resposta da máquina a um determinado cenário imposto pelo operador. Alguns dos testes realizados foram:

- Variação da pureza e do caudal de  $N_2$  à entrada;
- Simulação do corte de alimentação e pausa na produção;
- Simulação de aumento de temperatura no reator;
- Ativação (forçada) do botão de emergência e de outros estados da unidade.



Figura 24: Unidade industrial *DeOxo* pronta para a entrega ao cliente

Um dos resultados dos testes da resposta dinâmica, da unidade industrial *DeOxo*, é seguidamente apresentado desde o Gráfico 14 até ao Gráfico 19:

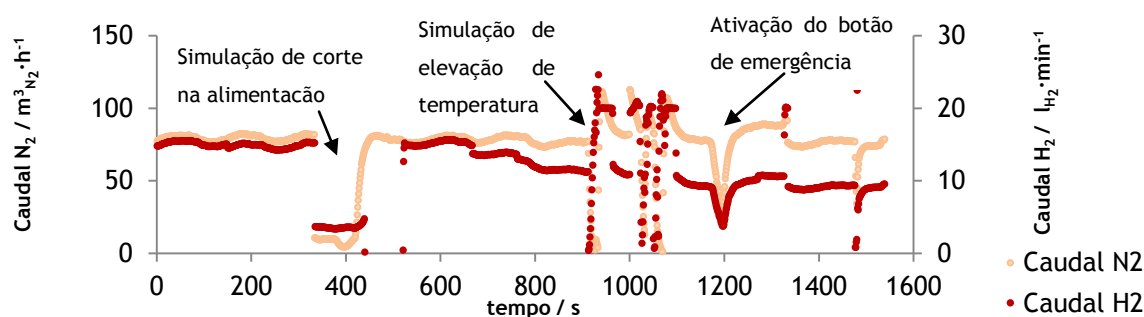


Gráfico 14: Histórias do caudal de entrada de  $N_2$  e do caudal injetado de  $H_2$  segundo a estequiometria da reação e a ordem dos testes efetuados

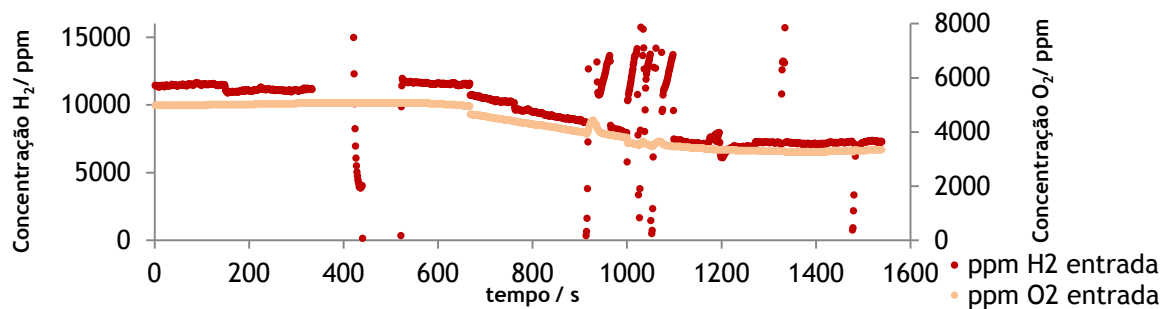
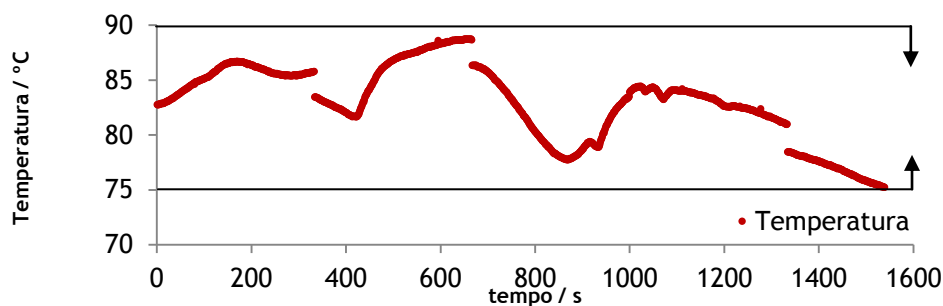
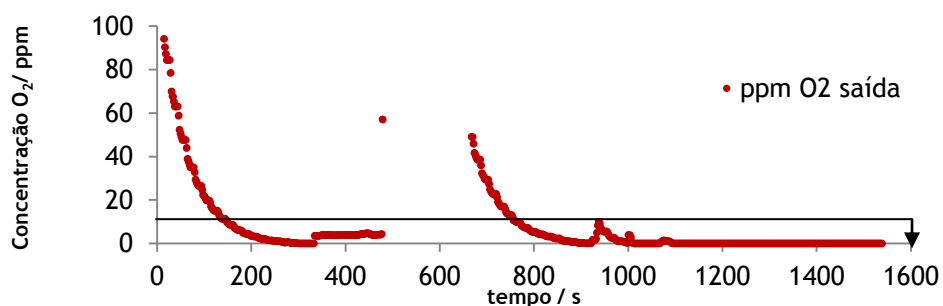
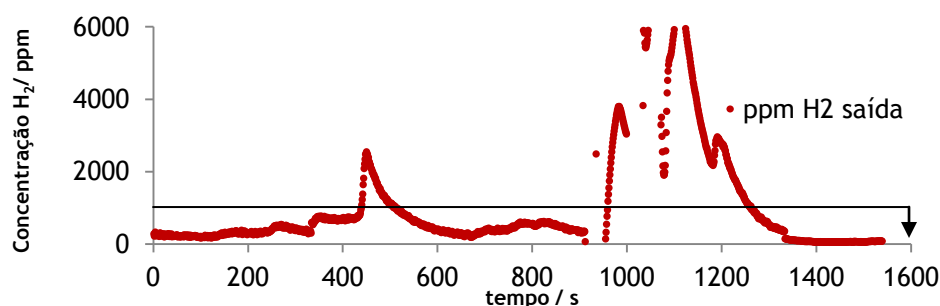
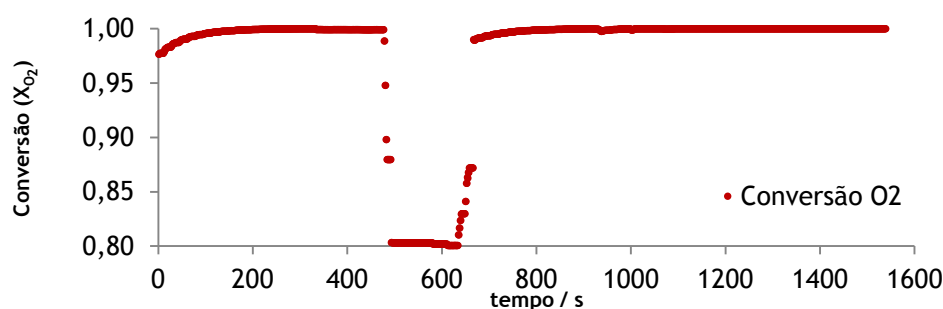
Gráfico 15: História da concentração de  $O_2$  na corrente de entrada e introdução estequiométrica de  $H_2$ 

Gráfico 16: História da temperatura (por comparação com a gama expectável) à saída do reator

Gráfico 17: História da concentração de  $O_2$  na corrente de saída (e o limite desejado pelo cliente)Gráfico 18: História da concentração de  $H_2$  na corrente de saída (e o limite desejado pelo cliente)Gráfico 19: História da conversão de  $O_2$  atingida no reator

Depois de se estabilizar o *DeOxo*, o teste de resposta dinâmica consistiu na simulação de um corte de consumo por volta dos 300 s, de elevação da temperatura no reator aos 900 s e utilização do botão de emergência pouco depois dos 1200 s. Como se pode verificar no Gráfico 14, estas simulações afetaram o caudal de  $N_2$  admitido na máquina, o que levou a um rápido ajustamento no caudal de  $H_2$  injetado. No Gráfico 15 vê-se que a injeção de  $H_2$  é ligeiramente superior ao dobro da quantidade de  $O_2$  presente na corrente de entrada e que a unidade *DeOxo* ajusta instantaneamente esse fator de injeção. O gráfico da temperatura, Gráfico 16, indica que esta teve um comportamento estável e na gama prevista, entre 80 e 100 °C, e que foi decrescendo devido aos testes que se realizaram levarem a uma diminuição da reação *DeOxo*. Pela interpretação dos Gráfico 17 e Gráfico 18 percebe-se que a unidade tem um tempo de resposta curto em relação às perturbações criadas pelo operador, ou seja, que rapidamente a máquina entra de novo dentro das especificações. Podemos concluir, ainda, que o comportamento do  $H_2$  é mais instável do que o do  $O_2$ . Com exceção do teste de simulação de corte de consumo, alcançou-se uma conversão de  $O_2$  completa, como se observa no Gráfico 19.

Como os testes na Sysadvance foram bem sucedidos, prontificou-se a entrega ao cliente. Desta forma, calibrou-se o processo e ajustaram-se os parâmetros de controlo do *DeOxo* de acordo com as condições de operação encontradas no local. Os resultados dos primeiros dias de funcionamento encontram-se desde o Gráfico 20 até ao Gráfico 25:

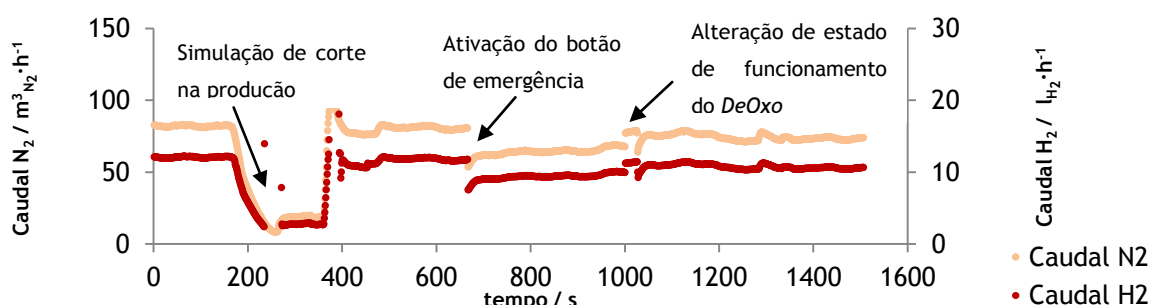


Gráfico 20: Histórias do caudal de entrada de  $N_2$  e do caudal injetado de  $H_2$  segundo a estequiometria da reação e a ordem dos testes efetuados

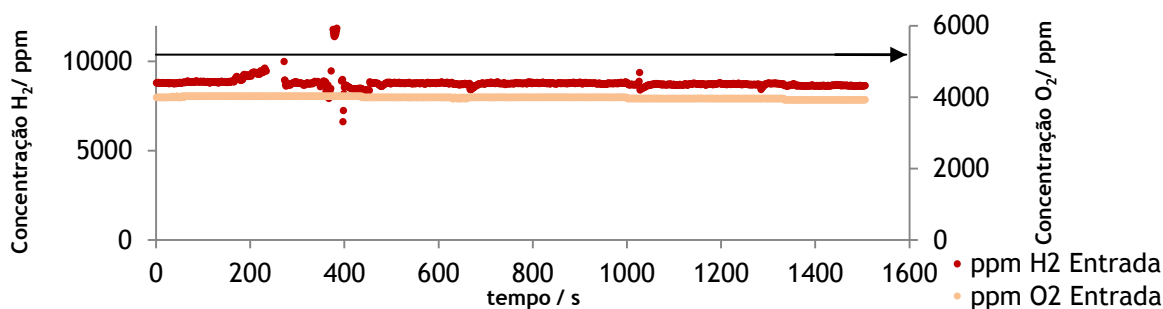


Gráfico 21: História da concentração de  $O_2$  na corrente de entrada (por comparação com o valor expectável) e introdução estequiométrica de  $H_2$

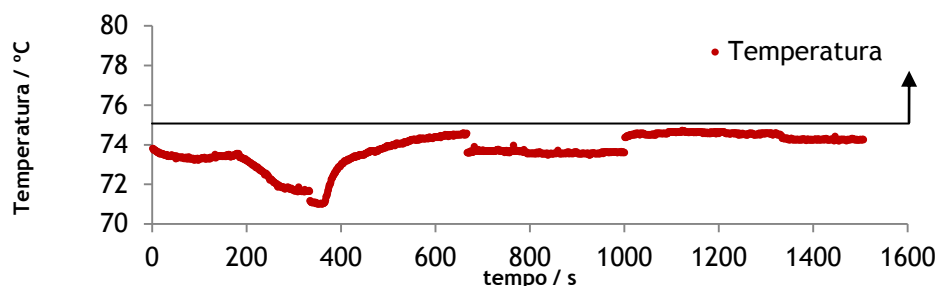


Gráfico 22: História da temperatura (por comparação com limite inferior expectável) à saída do reator

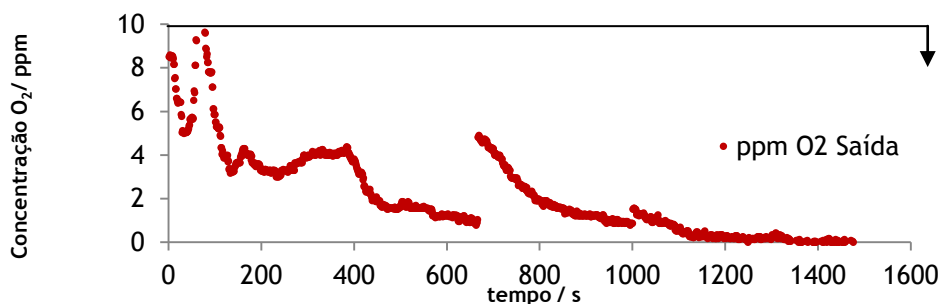


Gráfico 23: História da concentração de  $O_2$  na corrente de saída (e o limite desejado pelo cliente)

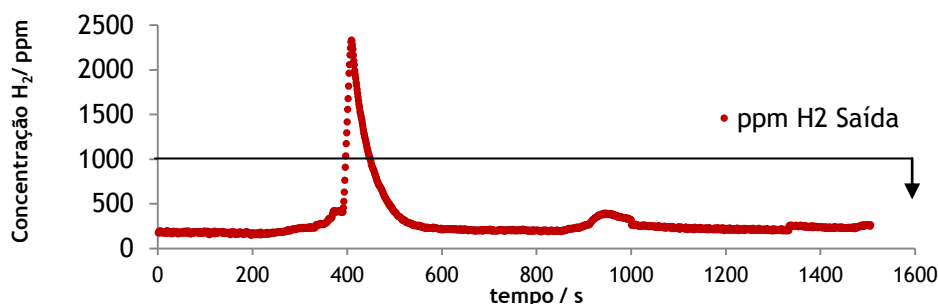


Gráfico 24: História da concentração de  $H_2$  na corrente de saída (e o limite desejado pelo cliente)

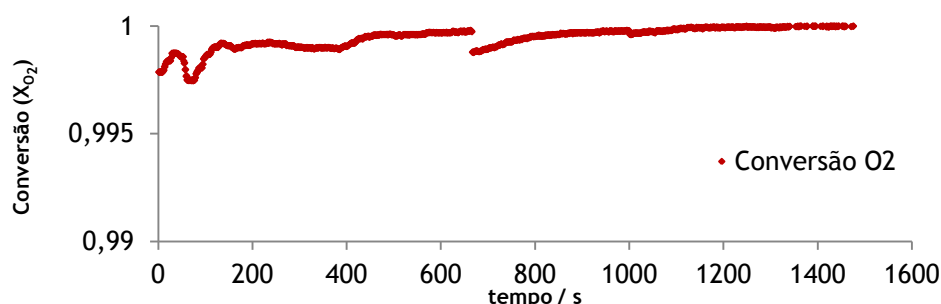


Gráfico 25: História da conversão de  $O_2$  no reator

Como se pode verificar, as condições de operação encontradas no cliente são bastante mais estáveis do que os testes efetuados na *Sysadvance*. Tal facto deve-se ao sistema de controlo de pureza (*Vario*), em função do consumo de  $N_2$  por parte do cliente, introduzido pela *Sysadvance* no PSA N1200 do local, que estabiliza o processo de geração de  $N_2$  @ 99,5 %. Desta forma efetuaram-se simulações de corte de alimentação e alteração do estado de funcionamento do *DeOxo* com respostas mais estáveis da unidade *DeOxo*, como se percebe pelo Gráfico 20. A temperatura, do mesmo modo, teve uma distribuição uniforme ao longo do

teste, com um valor abaixo do esperado, já que a pureza da corrente de  $N_2$  se encontrava superior ao esperado, como se percebe pelo Gráfico 21 e Gráfico 22. Tal estabilidade processual permitiu atingir valores muito baixos de  $O_2$  e  $H_2$  à saída, apresentados nos Gráfico 23 e Gráfico 24, com exceção nos momentos a seguir à simulação de corte de consumo por parte do cliente, no entanto a recuperação dos níveis de  $H_2$  deu-se em menos de um minuto. O Gráfico 25 demonstra o bom desempenho da unidade *DeOxo* na conversão total do oxigénio residual proveniente do PSA a montante.

Os valores obtidos nos testes realizados no cliente permitiram validar a primeira unidade *DeOxo* fabricada pela *Sysadvance* para tratar um caudal de  $85 \text{ m}_N^3 \cdot \text{h}^{-1}$  de  $N_2$  @ 99,5 %. Como se pode verificar, atingiram-se os requisitos impostos pelo cliente com níveis na corrente processual de saída inferiores a 10 ppm de  $O_2$  e 1000 ppm de  $H_2$ . Esta máquina marca uma evolução notável do ponto de vista da engenharia da purificação de azoto pelo método de oxidação de hidrogénio. De notar que várias entidades se recusaram a garantir os valores de hidrogénio que o cliente necessitava, algo que o desempenho desta máquina cumpre com satisfação. Por outro lado, ao validar-se este método, a *Sysadvance* introduziu no mercado uma linha nova e alternativa, por catálise, de purificação de  $N_2$ , algo que pode servir, por si próprio, as necessidades de novos clientes, ou ser um complemento para a sua gama de PSA de  $N_2$ . Deste modo, a *Sysadvance* pode oferecer um serviço mais económico, que atinja as necessidades de purificação de azoto mais exigentes, sem uma perda substancial de caudal de azoto purificado, ao mesmo tempo que apenas é introduzido um valor residual de  $H_2$  na corrente final de processo<sup>[46]</sup>.

## 5 Conclusões

A presente dissertação teve como objetivo o projeto, montagem e teste da primeira unidade industrial *DeOxo* da *Sysadvance*. Este projeto representa um avanço na área de purificação de azoto. A unidade desenvolvida permite obter uma corrente de produto com >99,999 % (v/v) de azoto (concentração de hidrogénio, <1 000 ppm) e um PDP <-40 °C, à pressão atmosférica. É agora possível acoplar o sistema *DeOxo* às unidades PSA de purificação de azoto da empresa *Sysadvance* e produzir azoto isento de oxigénio com uma recuperação muito elevada, >95 %. A unidade combinada *DeOxo*/ PSA permite produzir azoto a um menor custo.

Dos catalisadores de oxidação do hidrogénio testados, verificou-se que o catalisador com menor diâmetro permitia obter conversões mais elevadas. Verificou-se, ainda, que a operação adiabática do reator de oxidação produzia conversões mais elevadas. Dos ensaios realizados, na homogeneização do hidrogénio adicionado à corrente de azoto do PSA, verificou-se que ambos os sistemas testados, misturadores estáticos com desenhos diferentes, originavam resultados semelhantes.

O estudo de simulação realizado em *AspenTech* permitiu prever adequadamente o comportamento da unidade de *DeOxo* observada experimentalmente. O simulador prevê adequadamente a temperatura adiabática de operação em estado estacionário do reator, sobreavalia ligeiramente a perda de carga na unidade (simulador: 1000 mbar; experimental: 800 mbar) e simula corretamente o permutador de calor do *DeOxo*. Este último facto permitiu a aquisição de um permutador mais compacto, e portanto, mais barato.

### 5.1 Objetivos Realizados

Os objetivos propostos para a realização deste tema de dissertação foram realizados com sucesso. Neste período de trabalho na *Sysadvance* realizou-se, em primeiro lugar, a pesquisa de equipamentos e componentes para a unidade *DeOxo*, ao mesmo tempo que se implementou o conhecimento sobre o processo catalítico, previamente adquirido, para uma escala industrial. Paralelamente, realizaram-se novas experiências para estudar o método de dispersão de gases para a melhor homogeneização da mistura gasosa, ao mesmo tempo que se testou a operação do reator *DeOxo* com isolamento térmico. Na fase de montagem, para além da construção da unidade industrial, desenvolveu-se o sistema de amostragem e controlo do processo de purificação de azoto. No final deste período realizaram-se testes exaustivos nas

instalações da *Sysadvance* e, posteriormente, instalou-se a máquina no cliente e regularam-se os parâmetros de operação, de acordo com as condições de operação encontradas no local.

## 5.2 Limitações e Trabalho Futuro

As limitações deste trabalho passaram pelo atraso na chegada do equipamento de análise de oxigénio calibrado para uma corrente com teor residual de hidrogénio, o que induziu o atraso nas respetivas experiências laboratoriais. A dificuldade em estabilizar a pureza de caudal proveniente do PSA N50, durante os testes laboratoriais, também introduziu interferências nos resultados obtidos, uma vez que o hidrogénio injetado era calculado de acordo com uma certa pureza de O<sub>2</sub> da corrente de entrada. Nos ensaios laboratoriais, devido ao caudal ser muito reduzido, não foi possível obter a variação da temperatura na base da coluna, já que a sonda RTD se encontrava demasiado distante da saída do reator.

Sugere-se a implementação de um catalisador de menor tamanho e a verificação da sua viabilidade económica, já que os resultados obtidos, em laboratório, apontam para um melhor desempenho. Será também interessante a comparação do funcionamento do método alternativo de homogeneização de gases, uma vez que os resultados experimentais indicam uma semelhança no desempenho. Para além disso, a utilização de um PLC que possibilitasse fazer *datalog* de variáveis seria uma mais valia, para futuras unidades *DeOxo*, uma vez que permite a aquisição, em tempo real, de vários sinais emitidos pelos sensores do processo.

No futuro, se este modelo for bem sucedido depois da fase de testes no cliente, poderá ser projetada uma nova unidade para tratar 250 m<sub>N</sub><sup>3</sup>·h<sup>-1</sup> de azoto a 99,5 %.

## 5.3 Apreciação final

Este projeto permitiu a aquisição de conhecimentos de diferentes valências. Por um lado, foi possível colocar em prática conhecimentos relativos a diferentes unidades curriculares, como Operações de Transferência, Engenharia das Reações e Projeto de Engenharia. Para além disso, foi possível a integração e o acompanhamento da gestão do projeto *DeOxo*, compreendendo a fase de planeamento de encomendas, *procurement* e realização dos pedidos de compra. A gestão englobou também a alocação de mão-de-obra, assim como o planeamento da utilização de recursos externos à *Sysadvance*.

Acima de tudo este período trouxe-me uma nova perspetiva sobre a implementação de conhecimentos teóricos na prática, sobretudo na área de catálise, de transferência de calor, de processos de separação gasosa, da eletrónica e da programação informática.



# Referências

- [1] - Porto Editora - Representação gráfica do ciclo do azoto. Língua Portuguesa com Acordo Ortográfico: Porto: Porto Editora, 2003-2015. Disponível em WWW: <[http://www.infopedia.pt/\\$ciclo-do-azoto](http://www.infopedia.pt/$ciclo-do-azoto)>.
- [2] - Royal Society of Chemistry (RSC) - Nitrogen. Royal Society of Chemistry, 2015. Disponível em WWW: <<http://www.rsc.org/periodic-table/element/7/nitrogen>>.
- [3] - Encyclopædia Britannica - nitrogen (N). Encyclopædia Britannica: Encyclopædia Britannica, 2015. Disponível em WWW: <<http://www.britannica.com/science/nitrogen>>.
- [4] -Machado, Adélio A. S. C. M.[et al.] - Os Nomes dos Elementos Químicos. SPQ - Sociedade Portuguesa de Química. Vol. Outubro/Dezembro 2010. n.º Questões de Nomenclatura (2010). pp. 43, 45, 119.
- [5] -Davis, Tenney L. - The Chemistry of Powder and Explosives. Angrif Press, 1943. Disponível em WWW: <<https://books.google.pt/books?id=r5WSQgAACAAJ>>. 9780913022009
- [6] -Häring, Heinz-Wolfgang; Ahner, Christine; Belloni, Aldo - Industrial Gases Processing. Wiley, 2008. Disponível em WWW: <<https://books.google.pt/books?id=4XNBjIrdK9wC>>. 9783527621255
- [7] - Atlas Copco Airpower - Nitrogen applications. Atlas Copco Airpower, 2010-2015. Disponível em WWW: <[http://www.atlascopco.com/nitrogenus/applications/nitrogen\\_applications/](http://www.atlascopco.com/nitrogenus/applications/nitrogen_applications/)>.
- [8] -Ivanova, Svetlana; Lewis, Robert - Producing Nitrogen Via Pressure Swing Adsorption. CEP Magazine. (2012). p 5
- [9] -Grande, Carlos A. - Advances in Pressure Swing Adsorption for Gas Separation. *ISRN Chemical Engineering*. Vol. 2012. (2012). pp. 1-13. 2090-861X
- [10] - Madeira, Luis Miguel Palma - Adsorção com Modulação da Pressão para Separação de Gases. Departamento de Engenharia Química: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2014.
- [11] - Skarstrom, Charles W. - Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption. Google Patents, 1960. Disponível em WWW: <<http://www.google.com/patents/US2944627>>.
- [12] - Campbell, Michael J.; Prasad, Ravi; Smolarek, James - Membrane/PSA-deoxo process for nitrogen production. EUA: Google Patents, 1994. Disponível em WWW: <<https://www.google.com/patents/US5318759>>. 5 318 759
- [13] - Schaub, Herbert R. - Membrane/deoxo control method and system. EUA: Google Patents, 1991. Disponível em WWW: <<http://www.google.com/patents/US5077029>>. 5 077 029
- [14] - Sysadvance - Empresa. <http://sysadvance.pt/index.php?id=24>: 2015.
- [15] -Gonçalves, Carlos; Miranda, Davide - Desenvolvimento, Prototipagem e Certificação de uma Unidade de Absorção por Modulação de Pressão. Prodep III: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto,
- [16] - Sysadvance - <http://sysadvance.pt>: Sysadvance, 2015.
- [17] - Campbell, Michael J. - Membrane process and system for nitrogen production. Google Patents, 1990. Disponível em WWW: <<https://www.google.com/patents/US4960579>>. 4 960 579
- [18] - Hurford, Oliver Perry - Process of obtaining nitrogen from air. EUA: Google Patents, 1909. Disponível em WWW: <<https://www.google.com/patents/US914279>>. 914 279
- [19] - Shoeld, Mark - Production of nitrogen. EUA: Google Patents, 1918. Disponível em WWW: <<https://www.google.com/patents/US1287472>>.
- [20] - Metzger, Floyd J. - Production of oxygen-free nitrogen. EUA: Google Patents, 1926. Disponível em WWW: <<http://www.google.es/patents/US1588258>>. 1 588 258
- [21] - Balcar, Frederick R. - Purification of gases. EUA: Google Patents, 1945. Disponível em WWW: <<https://www.google.com/patents/US2384065>>. 2 384 065
- [22] - Rosenblatt, Edgar F.; Cohn, Johan G. - Controlled atmosphere. EUA: Google Patents, 1952. Disponível em WWW: <<https://www.google.com/patents/US2606875>>. 2 606 875
- [23] - Nakashima, Fumito - Method and apparatus for purifying crude inert gases. Japão: Google Patents, 1970. Disponível em WWW: <<https://www.google.com/patents/US3535074>>. 3 535 074
- [24] - Weltmer, William R.; Whitlock, Walter H. - Methods for purifying inert gas streams. EUA: Google Patents, 1986. Disponível em WWW: <<http://www.google.es/patents/US4579723>>. 4 579 723
- [25] - Prasad, Ravi - Process and system for the production of dry, high purity nitrogen. EUA: Google Patents, 1990. Disponível em WWW: <<https://www.google.com/patents/US4931070>>. 4 931 070
- [26] - Prasad, Ravi - Three-stage membrane gas separation process and system. EUA: Google Patents, 1992. Disponível em WWW: <<http://www.google.com/patents/US5102432>>. 5 102 432
- [27] - Garg, Diwakar [et al.] - Method of producing nitrogen-hydrogen atmospheres for metals processing. EUA: Google Patents, 1994. Disponível em WWW: <<https://www.google.com/patents/US5348592>>. 5 348 592
- [28] - Garg, Diwakar; Bonner, Brian B.; Eichelberger, Donald P. - Deoxygenation of non-cryogenically produced nitrogen with a hydrocarbon. EUA: Google Patents, 1994. Disponível em WWW: <<https://www.google.com/patents/US5320818>>. 5 320 818
- [29] - Brahmabhatt, Sudhir R. - Non-cryogenic method and apparatus for producing pure nitrogen. EUA: Google Patents, 1996. Disponível em WWW: <<https://www.google.com/patents/US5543129>>. 5 543 129
- [30] - Joshi, Ashlok V. - Removal of oxygen from inert gases. EUA: Google Patents, 1997. Disponível em WWW: <<https://www.google.com/patents/US5607572>>. 5 607 572

- [31] - Syte, Jaak Stefaan Van den - Compact deoxo system. EUA: Google Patents, 2001. Disponível em WWW: <<https://www.google.com/patents/US6168774>>. 6 168 774 B1
- [32] - BASF Corporation - R 0-20 for Deoxo and gas Purificaton Reactions. 2015.
- [33] - Neto, Georges Kaskantzis - Oxidação do Hidrogénio sobre Catalisador de Paládio Suportado em Alumina. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 1991. Mestrado
- [34] - ANCO Catalysts - Catalyst Poisons - Heats Of Reaction.
- [35] - Riis, Trygve; Hagen, Elisabet F. - Hydrogen Production and Storage. International Energy Agency, 2006.
- [36] - Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (ZBT) - Electrolysis. Hydrogenics: 2013.
- [37] - Barthélémy, Hervé [et al.]- Gaseous Hydrogen Stations. Revision of Doc 15/96 and Doc 15/05. Brussels: 2006.
- [38] - AG, Linde - Safety Advice. Linde Gas Division, Linde Gas Germany, Seitnerstraße 70, 82049 Pullach: 2015.
- [39] - Johansson, Å.; Försth, Michael; Rosén, Arne - A comparative study of high-temperature water formation and OH desorption on polycrystalline palladium and platinum catalysts. *Surface Science*. Vol. 529. (2003). pp. 247-266.
- [40] - Fogelberg, Joakin; Petersson, Lars-Gunnar - Kinetic modelling of the H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> reaction on Pd and of its influence on the hydrogen response of a hydrogen sensitive Pd metal-oxide-semiconductor. *Surface Science*. n.º 350 (1996). pp. 91-102.
- [41] - Johansson, M.; Ekedahl, L.-G. - Hydrogen adsorbed on palladium during water formation studied with palladium membranes. *Applied Surface Science*. n.º 173 (2001). pp. 122-133.
- [42] - Johansson, Å.; Försth, Michael; Rosén, Arne - The H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Reaction on Palladium Model Catalyst Studied with Laser-Induced Fluorescence and Microcalorimetry. *International Journal of Molecular Sciences*. n.º 2 (2001). pp. 221-229.
- [43] - Johansson, M.; Ekedahl, L.-G. - The water formation rate on platinum and palladium as a function of the surface hydrogen pressure from three-dimensional hydrogen pressure distributions. *Applied Surface Science*. n.º 180 (2001). pp. 27-35.
- [44] - Kawasaki, Akio [et al] - Change in the crystalline structure during the phase transition of the palladium-hydrogen system. *Phys. Chem. Chem. Phys.* n.º 17 (2015). pp. 24 783 - 24 790.
- [45] - Ergun, Sabri; Orning, A. A. - Fluid Flow Through Packed Columns. *Chemical Engineering Progress*. Vol. 2. n.º 48 (1952). pp. 89-94.
- [46] - Afonso, Diogo Manuel Nobre - Produção de N<sub>2</sub> ultrapuro por oxidação de H<sub>2</sub> sobre catalisador de paládio. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química, 2013. Mestrado
- [47] - Rodrigues, Alirio E.; Calo, Joseph M.; Sweed, Norman H. - Multiphase Chemical Reactors. Rockville, Maryland, U.S.A.: Sijthoff & Noordhoff, 1981.
- [48] - Munson, Bruce R.; Young, Donald F.; Okiishi, Theodore H. - Fundamentals of Fluid Mechanics. Sixth. Don Fowley, 2002. 0-471-85526-X
- [49] - Levenspiel, Octave - The Chemical Reactor Omnibook. Corvallis, Oregon: Oregon State University, 2013. 978-1-300-99184-7
- [50] - AspenTech - Aspen Physical Property System. Burlington: AspenTech, 2010.
- [51] - Bârcia, Patrick da Silva - Separation of Light Naphta for the Octane Upgrading of Gasoline. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química e Biológica, 2010. Doutoramento
- [52] - Zhang, Wenli [et al.]- Relationship between packing structure and porosity in fixed beds of equilateral cylindrical particles. *Chemical Engineering Science*. n.º 61 (2006). pp. 8060-8074.
- [53] - Argyle, Morris D.; Bartholomew, Calvin H. - Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts*. n.º 5 (2015). pp. 145-269. 2079-4344
- [54] - Thulukkanam, Kuppan - Heat Exchanger Design Handbook. Second. Boca Raton, FL: CRC Press, 2013. 13: 978-1-4398-4213-3
- [55] - AspenTech - Aspen Exchanger Design & Rating V8.4 - aspenONE - [Plate]. Burlington, Massachusetts Aspen Technology, Inc. , 2013.
- [56] - Vaisala - Vaisala Humidity Calculator. 2014.
- [57] - Bessarabov, Dmitri [et al.]- PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications. Taylor & Francis, 2015. Disponível em WWW: <<https://books.google.pt/books?id=WzFMrgEACAAJ>>. 9781482252293
- [58] - PipeFlow Calculations - Pressure drop and flow rate calculator. [www.pipeflowcalculations.com](http://www.pipeflowcalculations.com), 2015.

# ANEXOS

## Anexo 1 Estimativa da perda de carga na tubagem

**Pressure drop and flow rate calculator**

Flow rates and pipe properties	Pressures
q 100 m <sup>3</sup> /h	p <sub>1</sub> 6.5 bar
w 125.1 kg/h	p <sub>2</sub> 6.3973293 bar
L 5 m	p <sub>1</sub> -p <sub>2</sub> 0.10267046 bar
D 1 in	
H n/a mm	
W n/a mm	

Flow results	Fluid properties
V 54.820187 m/s	ρ 1.251 kg/m <sup>3</sup>
A 506.70746 mm <sup>2</sup>	v 13.5891285 mm <sup>2</sup> /s
f 0.020634029	μ 17E-006 Pas
Re 102466.664	K 1.4
Flow regime: TURBULENT	kr 0.015 mm

**Figura 25:** Análise da perda de carga na tubagem da unidade industrial *DeOxo*

Devido às exigências do cliente, em relação à pressão da corrente de saída, foi necessário projetar uma tubagem que, mantendo uma velocidade razoável para gases, não representasse uma resistência significativa e não diminuísse a pressão mais de 100 mbar durante o processo. Para tal, utilizou-se o *software PipeFlow Calculator* e utilizaram-se valores por excesso de caudal e comprimento do tubo. As propriedades do gás foram retiradas do programa<sup>[58]</sup>. Conclui-se, deste modo, que a tubagem de uma polegada é apropriada para a unidade *DeOxo*, uma vez que apresenta uma queda de pressão reduzida, à volta dos 100 mbar, ao mesmo tempo que a velocidade na tubagem é de, aproximadamente  $55 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[58]</sup>.

## Anexo 2 Cálculos para abertura da válvula de N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>

### Conversão do controlador de ar para azoto

Gama do controlador para ar:  $[0 - 1] \frac{1}{\text{min}} \text{ ar}$

Fator de correção de ar em azoto 99,5 %, segundo o fornecedor:

$$1 \frac{1}{\text{min}} \text{ ar} \approx 0,9994 \frac{1}{\text{min}} \text{ N}_2 (99,5 \%) \quad (\text{a } 7 \text{ bar e } 18 \text{ }^\circ\text{C})$$

Ordem para controlador de caudal: abertura a 99,9 %

Caudal real de azoto para abertura de controlador de ar a 99,9 %:  $0,9994 \frac{1}{\text{min}} \text{ N}_2$

### Conversão do controlador de hélio para hidrogénio

Gama do controlador para hélio:  $[0 - 1] \frac{1}{\text{min}} \text{ He}$

Fator de correção de hélio em hidrogénio, segundo o fornecedor:

$$1 \frac{1}{\text{min}} \text{ He} \approx 0,7188 \frac{1}{\text{min}} \text{ H}_2 \quad (\text{a } 7 \text{ bar e } 18 \text{ }^\circ\text{C})$$

Caudal real para tratar corrente de N<sub>2</sub> (99,5%):  $v^3(\text{H}_2) \times \% \text{O}_2 \times Q(\text{N}_2) \times \text{Fator de excesso} =$

$$= 2 \times 0,49\% \times 0,9994 \times 1,1 = 0,01077 \frac{1}{\text{min}} \text{ H}_2$$

**Ordem para controlador de caudal de hélio para injetar  $0,01077 \frac{1}{\text{min}} \text{ H}_2$ :**

$$\frac{0,01077 \frac{1}{\text{min}} \text{ H}_2}{0,7188 \frac{1}{\text{min}} \text{ H}_2} = 1,5 \text{ \% da abertura total do controlador}$$

Através deste valor soube-se sempre a quantidade de hidrogénio injetada no sistema por um controlador inicialmente calibrado para hélio. O fator de excesso é referente aos 110 % de quantidade estequiométrica de hidrogénio, que devem ser introduzidos de modo a tornar a reação completa.

---

<sup>3</sup>  $v$  - coeficiente estequiométrico do hidrogénio na reação *DeOxo*

## **Anexo 3 Estudo da Oxidação de $H_2$ sobre Catalisador de Paládio suportado em Alumina, de G. Neto (março de 1991)**

- **Sobre o sistema de Reação**

O sistema de reação é composto por um reator tubular de 10 mm de diâmetro por 100 mm de comprimento, um banho de óleo aquecido e agitado e um sistema de medida e controlo de temperatura.

- **Sobre o sistema de Análise**

O sistema de amostragem e análise de gases é constituído por um cromatógrafo ligado em série a um integrador eletrónico e um registador de dados.

- **Sobre o Catalisador Industrial BASF RO - 21**

Composição - aproximadamente 0,5 % em peso de Paládio em suporte de  $Al_2O_3$

Forma - cilindros de 4 mm de diâmetro

Densidade -  $0,65 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}$

Área BET -  $137,00 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

- **Sobre as condições de operação**

Temperatura - 80, 90 e 110 °C

Razão molar  $H_2/O_2$  (R) - 199,99; 99; 65,66 correspondendo a 5000, 10 000, 15 000 ppm (v/v), respetivamente

Tempo espacial modificado (W/F): na faixa de  $0,087 - 0,5 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{l}_N^{-1}$  mistura de reagente

Massa de catalisador (W): 0,10005 gramas

De forma a obter-se uma coleção de dados em condições, aproximadamente, isotérmicas na faixa operacional estabelecida, diluiu-se o catalisador numa proporção 1:10 ( $m_{\text{cat}}/\text{diluyente}$ ).

- Proposta do Mecanismo de Reação

Tabela 9: Etapas para o mecanismo reacional proposto por G. Neto, o nº de centros ativos envolvidos em cada uma e a rapidez da mesma

Etapas	Reação	N	
1)	$O_2 + Z \xrightarrow{k_1} ZO_2$	1	Lenta
2)	$ZO_2 + Z \xrightarrow{k_2} 2 ZO$	1	Rápida
3)	$H_2 + 2 Z \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} 2 ZH$	1	Equilíbrio
4)	$ZO + ZH \xrightarrow{k_4} ZOH + Z$	2	Rápida
5)	$2 ZOH + H_2 \xrightarrow{k_5} 2 ZH_2O$	1	Rápida
6)	$H_2O + Z \xrightleftharpoons[k_{-6}]{k_6} Z H_2O$	-2	Equilíbrio
$2 H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 H_2O$			

N - nº de centro ativos envolvidos na etapa de reação

Os intermediários presentes são ZOH, ZH, ZO<sub>2</sub>, ZO, ZH<sub>2</sub>O, Z e segundo a sistemática Temkin:

$$H = S + U - J$$

$$\text{Intermediários (J)} = 6$$

$$\text{Etapas de reação (S)} = 6$$

$$\text{Equação de balanço (U)} = 1$$

$$\text{Rotas Independentes (H)} = 1$$

- Dedução da Equação Cinética

#### Expressões para as Pressões Parciais

Para a reação entre hidrogénio e oxigénio temos o seguinte desenvolvimento:



$$\frac{dn_{H_2}}{-2} = \frac{dn_{O_2}}{-1} = \frac{dn_{H_2O}}{2} = d\xi \quad (2)$$

$$n_{O_2} = n(0)_{H_2} - \xi \quad (3)$$

$$n_{H_2} = n(0)_{H_2} - 2 \xi \quad (4)$$

$$n_{H_2O} = n(0)_{H_2O} + 2 \xi \quad (5)$$

O somatório do nº de moles total,  $n_{T_0}$ , iniciais pode, então, ser representado como:

$$n_{T_0} = n(0)_{H_2} + n(0)_{O_2} + n(0)_{H_2O} \quad (6)$$

As frações molares dos constituintes da reação,  $y_i$ , podem ser expressas em função do grau de avanço,  $\xi$ , pelas seguintes relações:

$$y_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_T}; y_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_T}; y_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_T} \quad (7)$$

onde  $n_T$  é o nº total de moles.

Admitindo-se um comportamento de gases ideais no sistema, submetidos a uma pressão total,  $P_T$ , e relacionando a razão molar de  $H_2$  e  $O_2$ ,  $R$ , com a conversão de  $O_2$ ,  $X_{O_2}$ , obtemos as seguintes expressões para as pressões parciais dos componentes do sistema (ao mesmo tempo que se relaciona a conversão de  $O_2$ ,  $X_{O_2}$ , com o grau de avanço da reação,  $\xi$ ):

$$P_{O_2} = \frac{(1-X_{O_2})}{(R+1-X_{O_2})} P_T \quad (8)$$

$$P_{H_2} = \frac{(R-2 X_{O_2})}{(R+1-X_{O_2})} P_T \quad (9)$$

$$P_{H_2O} = \frac{(2 X_{O_2})}{(R+1-X_{O_2})} P_T \quad (10)$$

- **Equação de Balanço de Centros Ativos**

A equação de balanço de centros ativos presentes no catalisador pode ser representada pela seguinte equação, se considerarmos apenas um único tipo de centro ativo:

$$ZOH + ZH + ZO_2 + ZO + ZH_2O + Z = 1 \quad (11)$$

Das etapas em equilíbrio 3 e 6, do mecanismo reacional, podemos deduzir:

$$ZH = K_3 P_{H_2}^{1/2} Z \quad (12)$$

$$ZH_2O = K_6 P_{H_2O} Z \quad (13)$$

Devido ao excesso de gás  $H_2$  no sistema:

$$ZOH, ZO_2, ZO \ll 1 \quad (14)$$

Simplificando a equação de balanço de centros ativos:

$$ZH + ZH_2O + Z = 1 \quad (15)$$

$$Z = \frac{1}{(1 + (K_3 P_{H_2})^{1/2} + (K_6 P_{H_2O}))} \quad (16)$$

- **Equação da Taxa de Oxidação de Hidrogénio**



Admitindo-se que a etapa controlante da reação é a etapa de adsorção de oxigénio molecular no catalisador de paládio e que, quando comparada com esta, a etapa de dessorção de oxigénio é desprezável, podemos substituir a equação de balanço de centros ativos na equação da taxa de oxidação de hidrogénio apresentada de seguida:

$$r_{O_2} = r_1 \quad (17)$$

$$r_{O_2} = k_1 P_{O_2} Z \quad (18)$$

$$r_{O_2} = \frac{k_1 P_{O_2}}{(1 + (K_3 P_{H_2})^{1/2} + K_6 P_{H_2O})} \quad (19)$$

- **Funções de Temperatura das Constantes Ajustadas**

Foram determinadas as funções de temperatura das constantes cinética e de adsorção ajustadas. Para a constante cinética foi utilizada a relação de *Arrhenius*:

$$k_{\text{cinética}} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (20)$$

$$k_1 = 142,24 \exp\left(-\frac{3581,09}{RT}\right) \left(\frac{\text{NiO}_2\text{reag.}}{\text{gcat} \cdot \text{min} \cdot \text{atm}}\right) \quad (21)$$

e para as constantes de equilíbrio de adsorção foi utilizada a expressão de *Van't Hoff*:

$$K_{\text{adsorção}} = K_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (22)$$

$$K_3 = 1,2268 \exp\left(\frac{3027,78}{RT}\right) (\text{atm}^{-1}) \quad (23)$$

$$K_6 = 7,906 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{11104,93}{RT}\right) (\text{atm}^{-1}) \quad (24)$$

## Anexo 4 Perfis de simulação no *Aspen Plus* para o caso do reator *DeOxo* isolado termicamente

Os Gráfico 26, Gráfico 27 e Gráfico 28 ilustram os perfis do reator em modo de operação adiabático simulando isolamento térmico em torno da coluna:

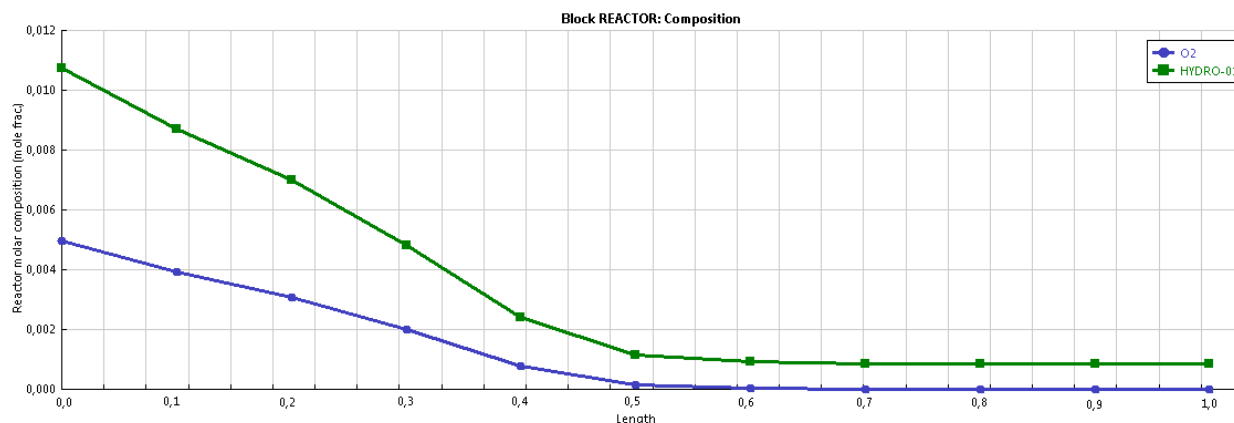


Gráfico 26: Perfis de composições molares de  $O_2$  e  $H_2$  ao longo do reator *DeOxo* adiabático

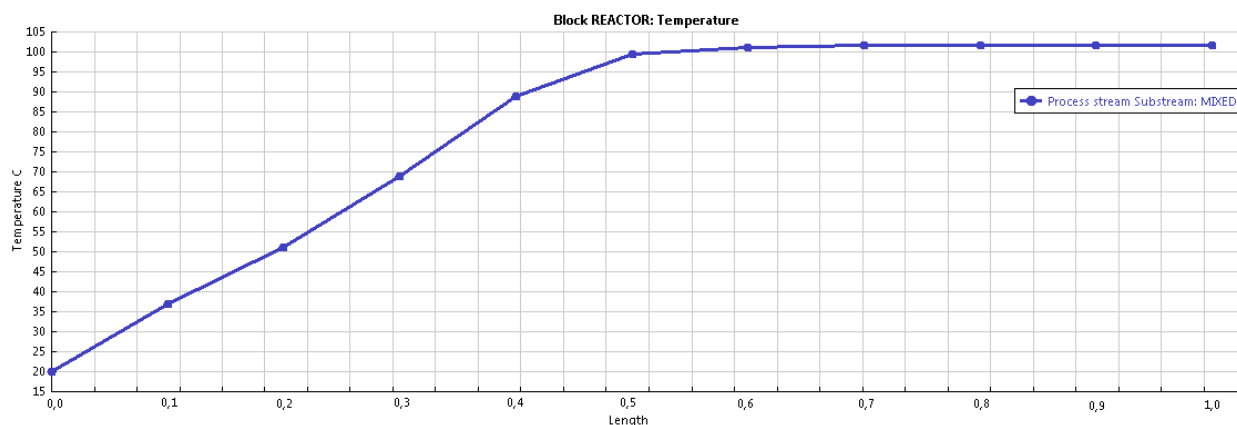


Gráfico 27: Perfil de temperatura ao longo do reator *DeOxo* adiabático

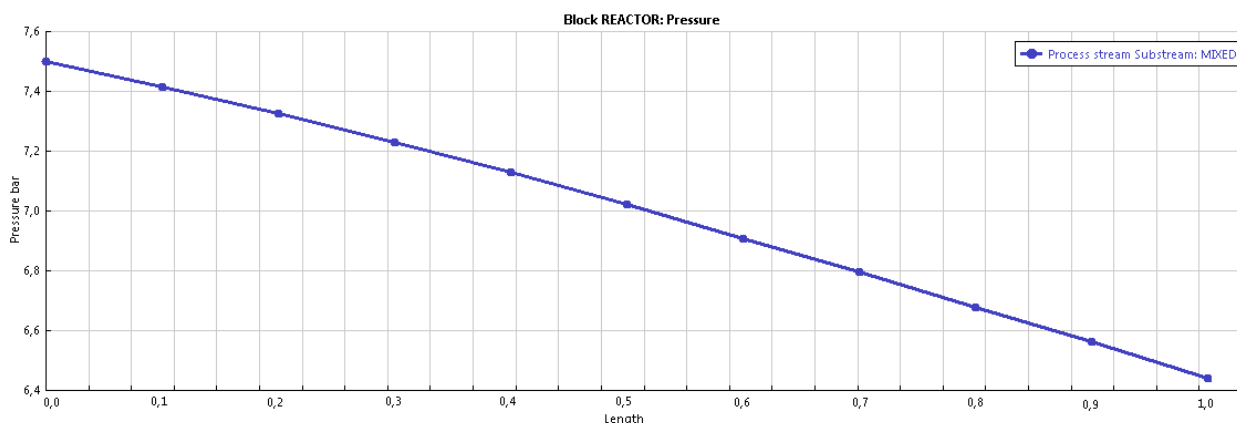


Gráfico 28: Perfil de pressão do reator *DeOxo* adiabático

## Anexo 5 Resultados obtidos no *Aspen Exchanger Design and Rating* para o desenho de um permutador de placas

Os valores de transferência de calor, bem como os desempenhos mecânico e hidráulico do permutador desenhado pelo *software*, apresentam-se na Figura 26 e Figura 27:

Overall Performance		Resistance Distribution			
Design		Hot Side		Cold Side	
Total mass flow rate	kg/min	2		31,72	
Vapor mass flow rate (In/Out)	kg/h	120	120	0	0
Liquid mass flow rate	kg/h	0	0	1903	1903
Vapor mass quality		1	1	0	0
Temperatures	°C	80	17	14	15
Dew / Bubble point	°C				
Pressure (abs)	bar	7	6,93838	1,3	1,23712
Heat transfer coeff. (mean)	W/(m² K)	465		7131,5	
Fouling resistance	m² K/W	0		0	
Velocity (Port/Plate)	m/s	10,2	3,59	1,08	0,38
Wall shear stress (mean)	N/m²	23,29		22,42	
Pressure drop (allow./calc.)	bar	0,1 / 0,06162		0,2 / 0,06287	
Residence volume	m³	0,0006		0,0006	
Residence time	Seconds	0,13		1,13	
Total heat exchanged	kW	2,2		Exchangers 1 Plates 7	
Overall coef. (dirty/clean)	W/(m² K)	428,8 / 428,8		Passes - hot / cold 1 / 1	
Effective surface area	m²	0,3		Channels - hot / cold 3 / 3	
Effective MTD	°C	20,16		Plate - length / width 463,47 / 132,5 mm	
Actual/Reqd. area (dirty/clean)		1,12 / 1,12		Plate - pitch / thk 4,11 / 0,6 mm	
Actual/Reqd. area (incl. fouling margin)				Port diameter 25 mm	
Risk of maldistribution		No		Chevron angle 45 Degrees	

Heat Transfer Resistance

Hot side / Fouling / Wall / Fouling / Cold side

Hot side Cold side

Heat Transfer Coefficients		Duty Distribution			
Film Coefficients		Hot Side		Cold Side	
Overall film coefficients		465		7131,5	
Heat Transfer Parameters		In	Out	In	Out
Prandtl numbers	Vapor	0,77	0,77		
	Liquid			8,55	8,3
Reynolds numbers	Vapor Nominal	6999,77	8144,65		
	Liquid Nominal			1904,98	1958,2

**Figura 26:** Tabela do desempenho mecânico e hidráulico do permutador desenhado pelo simulador *Aspen*

**Figura 27:** Coeficientes de transferência de calor associados ao permutador desenhado pelo *Aspen*

À esquerda, o *software* calculou que seria necessário um caudal de, aproximadamente,  $1,9 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  ( $32 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ ) para arrefecer a corrente gasosa de  $\text{N}_2$ . A subida de temperatura da água seria de  $1^\circ\text{C}$  e as quedas de pressão, tanto no lado quente como no frio desprezáveis. São trocados neste equipamento  $2,2 \text{ kW}$ . À direita, o coeficiente de transferência de calor do lado frio ( $7131,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ) é significativamente maior do que aquele associado ao lado quente ( $465 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ). Deste modo, a resistência encontra-se associada ao lado do fluido quente. O número de *Prandtl* ( $Pr$ ), associado ao lado quente, é inferior ao do lado frio, pelo que a difusividade térmica se dá maioritariamente no fluido líquido, enquanto que no lado gasoso existe uma sobreposição da difusividade por convecção:

$$Pr = \frac{C_p \mu}{k} \quad (25)$$

a equação (25) representa o grupo adimensional  $Pr$ , onde  $C_p$  é a capacidade específica,  $\mu$  é a viscosidade dinâmica e  $k$  a condutividade térmica. Este é um indicador sobre se a perda de energia de um fluido se dá por difusividade térmica ou convecção. Ou seja, é uma razão entre

a transferência de energia em regime de condução ou em regime convectivo. De referir que a corrente gasosa se encontra em regime turbulento, enquanto que a água em regime laminar, segundo o Re estimado pela aplicação informática.

Overall Performance [ Resistance Distribution ]				
Overall Coefficient/Resistance Summary		Clean	Dirty	
Required area	m <sup>2</sup>	0,3	0,3	
Area ratio: actual/required		1,12	1,12	
Overall coefficient	W/(m <sup>2</sup> K)	428,8	428,8	
Overall heat transfer resistance	m <sup>2</sup> K/W	0,00233	0,00233	
Hot side fouling	m <sup>2</sup> K/W	0,0	0	
Cold side fouling		0,0	0	
Resistance Distribution			%	%
Hot side coefficient	465	0,00215	92,21	92,21
Hot side fouling		0	0	
Wall	24085	0,00004	1,78	1,78
Cold side fouling		0	0	
Cold side coefficient	7131,5	0,00014	6,01	6,01

Heat Transfer Resistance	
Hot side / Fouling / Wall / Fouling / Cold side	
Hot side	Cold side

**Figura 28:** Distribuição de resistências no permutador simulado pelo *Aspen*

De notar que, para arrefecer o mesmo caudal de azoto, este permutador necessita de quase os mesmos  $1,9 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  ( $32 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ ) estimados pelo *software*, para além da potência transferida - 2,2 kW - ser a mesma daquela totalizada pelo *Aspen*. Contudo, existem diferenças nas geometrias escolhidas; enquanto que o permutador teórico apresenta sete pratos, com uma passagem e três canais, a que corresponde uma área superficial efetiva de  $0,3 \text{ m}^2$  e um coeficiente global de transferência de calor  $428,8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ , o permutador adquirido contém cinquenta pratos, com uma passagem e um único canal, o que leva a uma área de transferência de calor de  $0,84 \text{ m}^2$  (este valor inclui um sobredimensionamento de 47 % segundo o fornecedor) e coeficiente global de transferência de calor  $196/133 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ .

## Anexo 6 Estudo da variação de ppm de H<sub>2</sub> introduzidos no sistema

### Incerteza de leitura nos caudalímetros e sensores:

Existe uma incerteza associada à leitura de caudais e dos sensores de composição de corrente, consoante a escala destes e a percentagem de erro associada à precisão do equipamento:

- Leitura N<sub>2</sub>:  $\pm 0,05 \%$  de full scale  $[0 - 257,9] \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \text{N}_2$
- Leitura O<sub>2</sub>:  $\pm 1 \%$  de full scale  $[0 - 2] \%$  O<sub>2</sub>
- Leitura H<sub>2</sub>:  $\pm 1 \%$  de full scale  $[0 - 20] \frac{\text{l}_N}{\text{min}} \text{H}_2$

### Erro associado ao caudalímetro de entrada de processo

Verificando a incerteza de cada equipamento, podemos afirmar que o erro de leitura do caudalímetro de entrada do processo é o seguinte:

- $0.05 \% \times 257,9 = \pm 0,129 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} [\text{N}_2 + \text{O}_2]$

A quantidade de O<sub>2</sub> presente na corrente de entrada também se encontra medida com a incerteza associada a este caudalímetro, pelo que:

- $0.5 \% \times 0,129 = \pm 6,45 \times 10^{-4} [\text{O}_2]$

Transformando este valor em l.min<sup>-1</sup>:

- $6,45 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \times \frac{10^3 \text{l}_N}{1 \text{m}^3} \times \frac{1 \text{h}}{60 \text{min}} = 0,0107 \frac{\text{l}_N}{\text{min}} [\text{O}_2]$

### Erro associado ao sensor de O<sub>2</sub> de entrada de processo

Para além do erro de leitura do caudalímetro, a quantidade de O<sub>2</sub> presente na corrente de entrada também se encontra medida com a incerteza associada ao sensor de O<sub>2</sub>:

- $1 \% \times 2 \% = \pm 0,02 \%$  O<sub>2</sub>

### Erro associado ao controlador de caudal de H<sub>2</sub>

Por fim, existe a incerteza associada à injeção de hidrogénio no sistema, que não vai ser exatamente aquela que foi calculada pelo algoritmo, uma vez que existe um erro associado ao controlador de caudal de H<sub>2</sub>, logo:

- $1 \% \times 20 = \pm 0,2 \frac{\text{l}_N}{\text{min}}$

Para termos uma noção das incertezas introduzidas no sistema e os seus valores em ppm recalculou-se:

- $\varepsilon_{N_2} = \pm 8 \text{ ppm}$
- $\varepsilon_{O_2} = \pm 200 \text{ ppm}$
- $\varepsilon_{H_2} = \pm 172 \text{ ppm}$

Assumindo que todos os equipamentos de medição, que associam as suas medições ao algoritmo de introdução da quantidade estequiométrica de  $H_2$ , num determinado momento, inserem a sua incerteza máxima positiva ou negativa:

- Máximo $_{H_2}$  — — — —  $\rightarrow 2 \times (5000 + 208) + 8 = 10\,424 \text{ ppm}$
- Mínimo $_{H_2}$  — — — —  $\rightarrow 2 \times (5000 - 208) - 8 = 9\,576 \text{ ppm}$

pelo que a injeção de hidrogénio pelo controlador de caudal deste pode estar a inserir por excesso, ou por defeito, em cenários extremos os seguintes valores:

- $\varepsilon_{MáxH_2}$  — — — —  $\rightarrow 10\,424 + 172 = 10\,596 \text{ ppm}$
- $\varepsilon_{MínH_2}$  — — — —  $\rightarrow 9\,576 - 172 = 9\,404 \text{ ppm}$

podemos então afirmar que no pior cenário é introduzido 6 % (cerca de 600 ppm) por excesso, ou por defeito, de hidrogénio no sistema, algo que não é suficiente para alterar as especificações de saída de  $H_2$  no sistema - o seu limite são 1000 ppm.